

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Diego Beltrame Pereira

**Síntese de poliuretanos bio-baseados usando celulose e  
lignina como polióis com simultânea formação de filmes  
aditivados com nanopartículas de SiO<sub>2</sub>**

São Carlos  
2025

Diego Beltrame Pereira

**Síntese de poliuretanos bio-baseados usando celulose e lignina como polióis com simultânea formação de filmes aditivados com nanopartículas de SiO<sub>2</sub>**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para conclusão do curso de graduação em Química com habilitação tecnológica Materiais.

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisabete Frollini

São Carlos  
2025

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta monografia, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Pereira, Diego Beltrame

Síntese de poliuretanos bio-baseados com simultânea formação de filmes aditivados com nanopartículas de SiO<sub>2</sub> / Diego Beltrame Pereira. – São Carlos, 2025.  
68 f.

Monografia (graduação) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2025.

Orientador: Profa. Dr. Elisabete Frollini

Palavras-chave: Poliuretanos bio-baseados; Filmes; Nanopartículas de sílica

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos que me foram concedidas durante estes anos.

Agradeço à toda minha família, em especial aos meus pais, Adriana e Claudio, por terem acreditado em mim e me apoiado em cada decisão, permitindo que eu chegasse até aqui.

À Lorena, que me deu forças diariamente, me incentivou e nunca deixou que eu desistisse.

À Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisabete Frollini por todos os ensinamentos, paciência, dedicação e orientação ao longo destes anos.

Aos meus colegas de graduação e do Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas por todos os bons cafés e momentos.

Aos professores e técnicos da USP que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a execução deste trabalho.

Aos professores Dra. Bianca Chierigato Maniglia, Dra. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, Dr. Sérgio Paulo Campana Filho e Dr. André Luiz Meleiro Porto, por aceitarem fazer parte da banca examinadora desta monografia.

Ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e à Universidade de São Paulo (USP) pela minha formação e pelas oportunidades que tive.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelas bolsas concedidas durante minhas iniciações científicas.

## RESUMO

A produção e consumo desenfreado de materiais plásticos, especialmente os de uso único, consiste em um grave problema ambiental, e que exige novas alternativas alinhadas à bioeconomia circular. Este estudo propôs o desenvolvimento de filmes poliuretanos (**PU**s) bio-baseados sintetizados a partir de celulose microcristalina (**MCC**) e lignina Kraft (**LK**) como polióis, juntamente com o triglicerídeo do ácido ricinoleico, principal componente do óleo de mamona (*castor oil*, **CO**). Para a síntese dos PUs com simultânea formação de filmes, foi usado como fonte de grupos isocianato um diisocianato alifático de baixa toxicidade, o hexametileno diisocianato (**HDI**). As reações ocorreram na ausência de solventes ou catalisadores seguindo estequiometria 1:1 (OH/NCO). A mistura dos reagentes foi espalhada na superfície de uma placa de vidro, gerando três matrizes a partir dos polióis usados: I) apenas CO (**PUCO**), II) CO e MCC (**PUCO50MCC**) e III) CO e LK (**PUCO50LK**). Parte dos filmes foram aditivados com nanopartículas de SiO<sub>2</sub> (**NPs-SiO<sub>2</sub>**) sintetizadas a partir de rota biotecnológica, através da incorporação destas na mistura reacional dos filmes, em concentrações de 2,5% e 5%, ou pela deposição na superfície, utilizando um aerógrafo, instantaneamente após o espalhamento da mistura reacional na placa de vidro com a reação em progresso, em concentração de 5 e 10%, ou após determinado período de tempo, em concentração de 10%. A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier dos filmes formados revelou a ausência da banda de isocianato em 2255 cm<sup>-1</sup>, indicando que todas as reações foram concluídas com total consumo do HDI. A microscopia eletrônica de varredura mostrou diferenças na morfologia da superfície e da superfície fraturada dos filmes, a depender da matriz e da adição ou não de NPs-SiO<sub>2</sub>. A adição de NPs-SiO<sub>2</sub> pouco alterou as propriedades de tração dos filmes tipo PUCO, que permaneceu por volta de 1 MPa. Quando as NPs foram adicionadas na mistura reacional na concentração de 2,5% apresentaram maior efeito de reforço, aumentando a resistência à tração na ruptura dos filmes de PUCO50MCC e PUCO50LK em, respectivamente, 87,5% e 25%. Os módulos de Young dos filmes de PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> apresentaram o maior aumento com adição de NPs, de respectivamente 26% e 89%. Os alongamentos dos filmes dos tipos PUCO, PUCO50MCC, e PUCO50LK variaram, respectivamente, de 43 a 50%, 35 a 96%, e 47 a 56%. As propriedades de tração dos filmes PUCO50MCC e PUCO50LK apontam para aplicações como embalagens, películas flexíveis para sensores, como coberturas em agricultura, dentre outras. A análise dinâmico-mecânica mostrou picos nas curvas Tan δ, atribuídos a T<sub>g</sub>, para os filmes de PUCO e PUCO50MCC em 0 °C e 26 °C respectivamente, e dois picos para os filmes PUCO50LK, em 30 °C e 185 °C, referentes aos segmentos flexíveis e rígidos, respectivamente. A análise de potencial zeta da superfície dos filmes revelou pontos isoelétricos (**pI**) em pH≈4 para todos os filmes. Os potenciais variaram entre 40 mV e ≈ 0 mV em pH ≤ 3, diminuindo com a adição de NPs. Após os pls, os potenciais variaram entre -20 mV e -85 mV, dependendo da composição da matriz e da adição de NPs. A variação de potencial zeta, em função do pH, e o valor dos pls, pode levar a aplicações como películas sensíveis ao pH da pele (em torno de 5,0), sensores para moléculas com carga, como enzimas e proteínas. A análise antibacteriana mostrou que as NPs-SiO<sub>2</sub> apresentaram certa eficiência antibacteriana, principalmente para a matriz de PUCO50LK devido a um efeito sinérgico com a ação bactericida intrínseca de estruturas típicas de LK na matriz do PU, obtendo-se uma eficiência em torno de 95% contra *E. Coli* para o filme com 2,5% NPs incorporadas na mistura reacional. Este resultado torna este filme apropriado para aplicações nos segmentos de saúde e higiene.

**Palavras-chave:** Poliuretanos bio-baseados; filmes; nanopartículas de sílica

## ABSTRACT

The uncontrolled production and utilization of plastic materials, particularly single-use plastics, pose a significant environmental challenge, necessitating innovative solutions that align with the principles of a circular bioeconomy. This study proposes the development of bio-based polyurethane films (**PU**s) synthesized from microcrystalline cellulose (**MCC**) and Kraft lignin (**LK**), which serve as polyols, along with ricinoleic acid triglyceride, the primary component of castor oil (**CO**). For the synthesis of PUs, with simultaneous film formation, a low-toxicity aliphatic diisocyanate, hexamethylene diisocyanate (**HDI**), was used as the source of isocyanate groups. The reactions took place without solvents or catalysts following a 1:1 ratio (OH/NCO). The reagent mixture was spread on a glass plate surface, forming three matrices from the polyols used: I) only CO (PUCO), II) CO and MCC (PUCO50MCC), and III) CO and LK (PUCO50LK). Certain films were enhanced with SiO<sub>2</sub> nanoparticles (**SiO<sub>2</sub>-NPs**) that were synthesized via a biotechnological approach. These nanoparticles were incorporated into the reaction mixture of the films at concentrations of 2.5% and 5%. Additionally, deposition on the film surface was executed using an airbrush immediately after the reaction mixture was applied to the glass plate, with concentrations of 5% and 10%. Alternatively, nanoparticles were also deposited after a specified interval, at a concentration of 10%. Fourier transform infrared spectroscopy analysis of the formed films showed the absence of the isocyanate band at 2255 cm<sup>-1</sup>, indicating that all reactions were completed with the total consumption of HDI. Scanning electron microscopy revealed differences in the surface morphology and fractured surface of the films, depending on the matrix and whether SiO<sub>2</sub>-NPs were added or absent. The addition of SiO<sub>2</sub>-NPs caused little change in the tensile properties of the PUCO films, which remained around 1 MPa. When the NPs were added to the reaction mixture at a concentration of 2.5%, they provided a stronger reinforcing effect, increasing the tensile strength at break of the PUCO50MCC and PUCO50LK films by 87.5% and 25%, respectively. The Young's moduli of the PUCO50MCC5%SiO<sub>2</sub> and PUCO50LK5%SiO<sub>2</sub> films showed the greatest increases with the addition of NPs, at 26% and 89%, respectively. The elongations of the PUCO, PUCO50MCC, and PUCO50LK films ranged from 43 to 50%, 35 to 96%, and 47 to 56%, respectively. The tensile properties of the PUCO50MCC and PUCO50LK films suggest potential applications in various domains, including packaging, flexible films for sensor technologies, and agricultural coverings, among others. The dynamic-mechanical analysis revealed peaks in the Tan  $\delta$  curves, which were attributed to the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of the PUCO and PUCO50MCC films at 0°C and 26°C, respectively. In contrast, the PUCO50LK films exhibited peaks at 30°C and 185°C, corresponding to the flexible and rigid segments, respectively. The zeta potential analysis of the film surface indicated isoelectric points (**pI**) at a pH of approximately 4 for all examined films. The measured potentials ranged from 40 mV to approximately 0 mV at pH values less than or equal to 3, exhibiting a decreasing trend with the addition of NPs. After the pIs, the potentials ranged from -20 mV to -85 mV, depending on the matrix composition and the addition of NPs. The change in zeta potential with pH and pI value can enable applications such as pH-sensitive films for the skin (pH around 5.0) and sensors for charged molecules, including enzymes, among others. The antibacterial analysis revealed that SiO<sub>2</sub>-NPs exhibited some antibacterial efficiency, primarily in the PUCO50LK matrix, due to a synergistic effect with the inherent bactericidal action of typical LK structures in the PU matrix, achieving an efficiency of around 95% against *E. coli* for the film containing 2.5% NPs added to the reaction mixture. These findings indicate that the film is well-suited for applications within the health and hygiene sectors.

**Keywords:** Bio-based polyurethanes; Films; Silica nanoparticles

## LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

- ATR** - Reflexão total atenuada, do inglês *Attenuated total reflectance*
- BL** - Biomassa Lignocelulósica
- CNC** - Nanocristais de celulose, do inglês *Cellulose nanocrystals*
- CO** - Óleo de mamona, do inglês *Castor oil*
- DMA** - Análise dinâmico-mecânica, do inglês *Dynamic Mechanical Analysis*
- DTG** – Termogravimetria derivativa
- EDS** - Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X
- FTIR** - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
- HDI** - Hexametileno diisocianato
- LK** - Lignina Kraft
- MCC** - Celulose microcristalina, do inglês *Microcrystalline cellulose*
- MDI** - Metileno difenil diisocianato
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura
- NCO** - Grupo isocianato
- NPs-SiO<sub>2</sub>** - Nanopartículas de dióxido de silício
- OH** - Grupo hidroxila
- PU** - Poliuretano
- R(%)** - Porcentagem (Eficiência) de redução de células bacterianas viáveis
- TGA** - Análise termogravimétrica
- T<sub>g</sub>** - Temperatura de transição vítrea, do inglês *Glass Transition Temperature*
- tHDI** - Trímero do hexametileno diisocianato
- T<sub>onset</sub>** - Temperatura de início da degradação térmica
- T<sub>p</sub>** - temperatura em que a taxa de variação de massa é máxima
- UFC** – Unidade Formadora de Colônia

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Biomassa Lignocelulósica.....	2
1.2 Materiais filmogênicos .....	5
1.2.1 Poliuretanos .....	5
2. OBJETIVOS .....	11
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	12
3.1 Filmes Poliuretanos Bio-baseados .....	12
3.1.1 Síntese dos Filmes de PUCO .....	13
3.1.2 Síntese dos Filmes PUCO50MCC .....	14
3.1.3 Síntese dos Filmes PUCO50LK .....	15
3.2 Filmes Poliuretanos Biobaseados Aditivados com Nanopartículas de SiO <sub>2</sub> ....	16
3.2.1 Incorporação das NPs-SiO <sub>2</sub> na Mistura Reacional.....	17
3.2.2 Incorporação das NPs-SiO <sub>2</sub> nas superfícies dos filmes utilizando aerógrafo .....	18
3.3 Caracterizações .....	20
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier .....	20
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	20
3.3.3 Análise Termogravimétrica.....	21
3.3.4 Propriedades de Tração.....	21
3.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica .....	21
3.3.6 Potencial Zeta de Superfície .....	22
3.3.7 Análise Antibacteriana.....	22
4. RESULTADOS e DISCUSSÃO .....	23
4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier .....	23
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	28
4.3 Análise Termogravimétrica .....	33
4.4 Propriedades de Tração .....	37
4.5 Análise Dinâmico-Mecânica.....	42
4.6 Potencial Zeta de Superfície.....	44
4.7 Análise Antibacteriana .....	50
5. CONCLUSÕES .....	55
REFERÊNCIAS.....	57



## 1. INTRODUÇÃO

Em um cenário de consumo acelerado nas últimas décadas, a produção e o uso de materiais poliméricos derivados de fontes fósseis tornaram-se um grave problema ambiental. Além da natureza finita desses recursos, sua extração e conversão em polímeros envolvem elevadas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), contribuindo significativamente para o efeito estufa e as mudanças climáticas. Soma-se a isso o descarte inadequado desses materiais, cuja alta resistência à degradação resulta no acúmulo persistente de resíduos plásticos no meio ambiente, afetando ecossistemas terrestres e aquáticos (Dris; Agarwal; Laforsch, 2020; Oktavilia *et al.*, 2020; Helm, 2025). Entre 1950 e 2020, a produção global de plásticos cresceu de 2 para 420 milhões de toneladas por ano, com aumento de 12% apenas entre 2015 e 2020, e com projeção de alcançar 1,1 bilhão de toneladas por ano até 2050. Esse crescimento está diretamente associado ao aumento das emissões de CO<sub>2</sub> pela indústria de plásticos, cuja pegada de carbono, considerando tanto emissões diretas quanto aquelas associadas à geração de energia para os processos industriais, pode chegar a aproximadamente 3,5 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano até 2050, caso práticas atuais sejam mantidas. Em 2020, essas emissões já ultrapassaram 1,4 bilhão de toneladas de CO<sub>2</sub> por ano, valor significativamente superior ao observado para os produtos químicos utilizados como precursores, que contribuíram com cerca de 250 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> no mesmo período, evidenciando a elevada intensidade de emissão de carbono envolvida na conversão de monômeros em polímeros (Cabernard *et al.*, 2022; Gabrielli *et al.*, 2023). Estima-se ainda que, até 2015, apenas 9% da totalidade de resíduos plásticos gerados tenha sido reciclado, enquanto 12% foram incinerados e 79% permaneceram em aterros ou no ambiente (Geyer; Jambeck; Law, 2017). Esse panorama reforça a urgência por alternativas que aliem desempenho funcional a menor impacto ambiental ao longo do ciclo de vida, buscando inserção na bioeconomia circular (Dias; De Carvalho, 2017).

Bioeconomia circular envolve sistemas nos quais todos os processos, desde a extração da matéria prima, até ao reaproveitamento dos produtos descartados, têm como perspectiva a necessidade de adequação para processos sustentáveis (Kershaw *et al.*, 2021).

Entre os diversos setores consumidores de insumos plásticos, o de embalagens se destaca como o principal, sendo responsável por aproximadamente 36% da

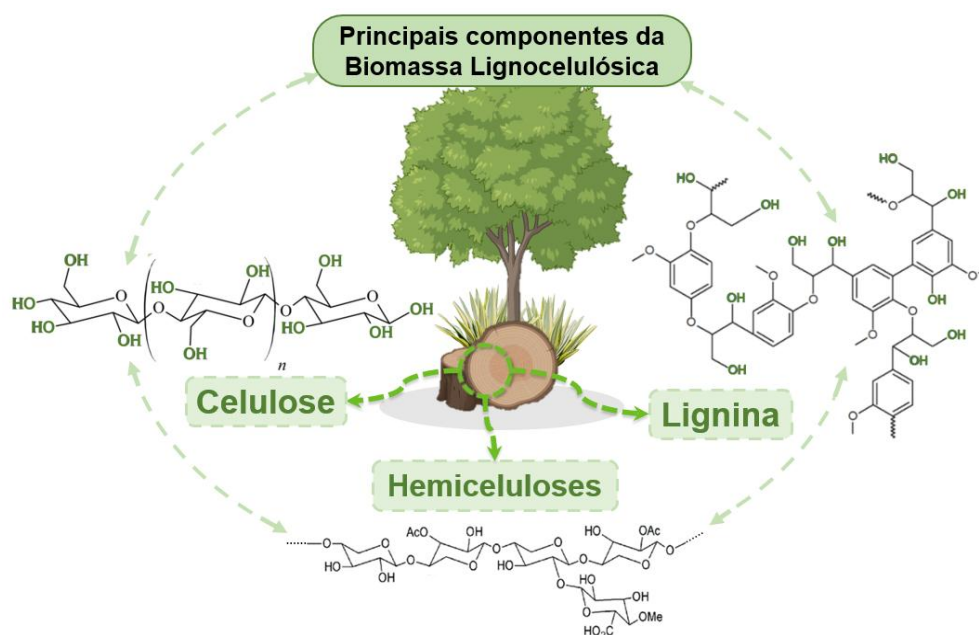
demanda global (Cabernard *et al.*, 2022). No entanto, destaca-se ainda que grande parte destes plásticos são de uso único, sendo descartados logo após o primeiro uso, contribuindo assim para a problemática do descarte inadequado e baixa reciclabilidade de materiais plásticos (Janairo, 2021; Barone *et al.*, 2025).

Sob esse cenário, torna-se evidente a importância do desenvolvimento de novos materiais oriundos de fontes alternativas e sustentáveis. Nesse contexto, a biomassa lignocelulósica destaca-se como uma fonte promissora para a obtenção de materiais bio-baseados (Popp *et al.*, 2021).

### 1.1 Biomassa Lignocelulósica

A biomassa lignocelulósica (BL), composta majoritariamente por celulose, lignina e hemiceluloses (**Figura 1**), é considerada uma das fontes de matéria-prima mais promissoras no desenvolvimento da bioeconomia circular, com potencial para substituir, ou ao menos mitigar, o uso de combustíveis fósseis. Trata-se de uma biomassa renovável, abundante e de baixo custo, especialmente no Brasil, país que se destaca tanto pela disponibilidade, quanto pela capacidade de processamento desses recursos (Liu *et al.*, 2019; Silva; Varão; Pasquini, 2024, Pardo; Rosas; Romanelli, 2024).

**Figura 1.** Estrutura química parcial de celulose, hemiceluloses e lignina



**Fonte:** Autoria própria

O uso da BL como fonte de matéria-prima é particularmente relevante diante da necessidade de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub>, uma vez que, durante o crescimento da biomassa, o CO<sub>2</sub> da atmosfera é capturado por meio da fotossíntese e incorporado à estrutura vegetal. Considerando todo o ciclo de vida, as emissões geradas nas etapas de conversão e descarte tendem a ser compensadas pelo CO<sub>2</sub> previamente fixado, resultando em um balanço de emissões próximo à neutralidade (Do *et al.*, 2023). Dessa forma, rotas tecnológicas baseadas no uso de biomassa representam alternativas promissoras para a substituição gradual de insumos fósseis, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas e para a transição rumo a uma economia de baixo carbono.

A ampla disponibilidade da BL, além de seu baixo custo, biocompatibilidade e biodegradabilidade se somam às distintas propriedades físico-químicas e biológicas de seus componentes, atribuídas principalmente à presença de grupos funcionais como hidroxilas (**Figura 1**). Tais grupos são ainda passíveis de funcionalizações ou derivatizações estruturais, o que permite modular suas propriedades de acordo com o uso final desejado, possibilitando a obtenção de materiais funcionais com maior valor agregado (Barclay *et al.*, 2019), ou seja, materiais que interagem ativamente com o ambiente em que são inseridos, apresentando características físicas, químicas e/ou bioquímicas específicas. Estes materiais podem ser obtidos em diversas formas, como filmes e hidrogéis, que não se restringem apenas à substituição de embalagens convencionais, mas também apresentam potencial para aplicações como em sistemas de liberação controlada, coberturas bioativas, curativos e membranas funcionais e revestimentos com propriedades antioxidantes, bloqueadoras de radiação UV, e antibacterianas (Li; Lin, 2021; Yao *et al.*, 2024; Cazón *et al.*, 2017).

A celulose (**Figura 1**) é um polissacarídeo estrutural presente na parede celular das plantas e o polímero orgânico mais abundante e sustentável do planeta, tornando seu uso de grande interesse, especialmente no Brasil, segundo maior produtor de celulose no mundo (Ibá, 2024). A depender do processo químico e mecânico aplicado à celulose, diferentes formas derivadas podem ser obtidas, ampliando seu potencial de aplicação. Entre essas formas, destacam-se os nanocristais de celulose (**CNC**), que correspondem às regiões altamente cristalinas das fibras de celulose. Eles são geralmente produzidos por hidrólise ácida controlada, a qual remove seletivamente as regiões não cristalinas da celulose, resultando em partículas rígidas, com alta razão de aspecto, dimensões nanométricas e elevada cristalinidade. Os CNC têm sido

amplamente utilizadas como reforços em matrizes poliméricas, devido a estas características (Oliveira de Castro *et al.*, 2015, Blanco *et al.*, 2018; Thomas *et al.*, 2018; Zhang, L. *et al.*, 2025).

A celulose microcristalina (**MCC**) é obtida por hidrólise ácida menos severa que na produção de CNC, normalmente a partir de polpa de celulose branqueada, resultando em partículas que apresentam morfologia granular. Diferente dos CNC, a MCC não possui dimensões nanométricas, mas exibe considerável cristalinidade. Esta é amplamente empregada como excipiente na indústria farmacêutica e como aditivo na indústria alimentícia, devido à sua biocompatibilidade, estabilidade e propriedades de emulsificação (Kim; Katakojwala; Lee, 2025). O uso da MCC como “macromonômero” na síntese de materiais poliméricos é também de grande interesse, já que sua cadeia curta e baixa massa molar média (em torno de  $20\,000\text{ g mol}^{-1}$ ), assim como a presença de uma região não cristalina, facilitam sua solubilização quando necessário, e uso como reagente, por exemplo como poliol (Porto *et al.*, 2023).

A lignina (**Figura 1**) é uma macromolécula polifenólica não-polissacarídica também encontrada na parede celular das plantas, além de ser o segundo biopolímero mais abundante do planeta, depois da celulose (Bajwa *et al.*, 2019). Apresenta estrutura complexa com propriedades dependentes da planta da qual é extraída, assim como do processo de extração (Cassales; Ramos; Frollini, 2020). Comercialmente, a lignina é gerada como subproduto das indústrias de papel e etanol, com uma produção global estimada superior a 100 milhões de toneladas por ano (Bajwa *et al.*, 2019). Em 2025, o mercado global de lignina foi avaliado em cerca de USD 719,09 milhões, com projeção de alcançar USD 909,75 milhões em 2030, impulsionado por uma taxa de crescimento anual composta *Compound Annual Growth Rate*, CAGR) de 4,52% (Mordor Intelligence, 2025). As principais categorias comerciais incluem o lignossulfonato, que representa cerca de 88% da produção, obtida como subproduto do processo sulfito de polpação, e a lignina Kraft (**LK**), responsável por aproximadamente 9%, derivada do processo Kraft de polpação alcalina da madeira (Bajwa *et al.*, 2019). Embora a LK tenha uma participação menor na produção total, sua estrutura com menor teor de enxofre (consequência do uso de sulfeto de enxofre ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) no processo, (e suas características intrínsecas tornam de interesse seu estudo no desenvolvimento de materiais, agregando maior valor as aplicações. Sua estrutura hidroxilada (**Figura 1**) torna também de interesse seu uso como “macromonômero” na síntese de materiais macromoleculares (Cassales;

Ramos; Frollini, 2020), podendo gerar materiais com propriedades tais como bloqueador de radiação UV, antioxidantes e antibacterianas (Anushikha; Gaikwad, 2024).

## 1.2 Materiais filmogênicos

Tratando-se mais especificamente do desenvolvimento de filmes, o processo de formação e processamento pode ser realizado através de diferentes formas, como *casting*, no qual dissolve-se o polímero em determinado solvente, aditivos podem ser adicionados à solução, e então o solvente é evaporado, formando o filme (Cazón *et al.*, 2017). No entanto, o uso de solventes é pouco interessante do ponto de vista ambiental, já que comumente são utilizados solventes orgânicos que podem apresentar toxicidade, e processos nos quais pode ser necessário o uso de aquecimento durante a evaporação dos solventes, tornando difícil a recuperação dos mesmos.

Alternativamente, no *Grupos de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas*, do qual o aluno faz parte, filmes poliuretanos bio-baseados com alto conteúdo renovável têm sido produzidos através do uso de reagentes com alto grau de renovabilidade, como MCC e LK, além de óleos vegetais, na ausência de solvente e catálise, e usualmente a temperatura ambiente (Porto *et al.*, 2023; Porto *et al.*, 2022; Cassales; Ramos; Frollini, 2020; Pereira *et al.*, 2024), o que consiste em alternativa promissora no desenvolvimento de materiais filmogênicos bio-baseados.

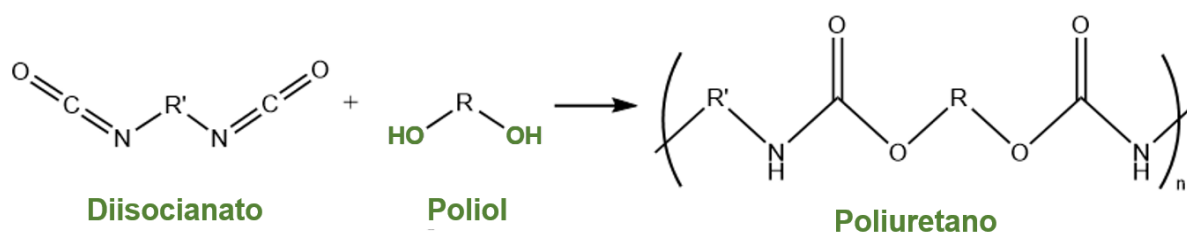
### 1.2.1 Poliuretanos

Poliuretanos (PUs) ocupam a 6ª posição no ranking de polímeros mais produzidos no mundo (Delaverde *et al.*, 2024; Wang *et al.*, 2024), dada a versatilidade de formas que podem ser encontrados, como termoplásticos, termorrígidos, elastômeros e espumas, a depender dos reagentes utilizados e da maneira como são processados (Drzezdonz; Datta, 2025).

PUs são obtidos por meio da reação entre um diisocianato (ou poliisocianato) e um diol (ou poliol), cujos grupos funcionais isocianato (NCO) e hidroxila (OH) reagem para formar ligações uretânicas (ou carbamato), comumente na presença de catalisadores ácidos ou básicos. A repetição da reação entre estes grupos ao longo da cadeia resulta na formação do polímero desejado (**Figura 2**). A funcionalidade dos

reagentes é um dos parâmetros que influenciam em suas propriedades finais. Por exemplo, o uso de dióis e diisocianatos costuma gerar cadeias lineares, típicas de PUs termoplásticos, cuja estrutura segmentada, formada por domínios rígidos e flexíveis permite fusão reversível por aquecimento (Wang *et al.*, 2024). Por outro lado, a incorporação de reagentes com funcionalidade maior que dois, como polióis e poliisocianatos, favorece a formação de redes tridimensionais entrecruzadas, resultando em materiais reticulados com comportamento como elastômero ou termorrígido, dependendo do grau de entrecruzamento (Xu *et al.*, 2025). Essa variação na funcionalidade e na natureza química dos monômeros permite a modulação de propriedades como elasticidade, rigidez, transparência, biodegradabilidade e resistência térmica, o que justifica a ampla aplicação dos PUs em setores como construção civil, automotivo, biomédico, têxtil e embalagens (Wang *et al.*, 2024, Delaverde *et al.*, 2024; Drzezdzonek; Datta, 2025).

**Figura 2.** Reação simplificada da síntese de PUs



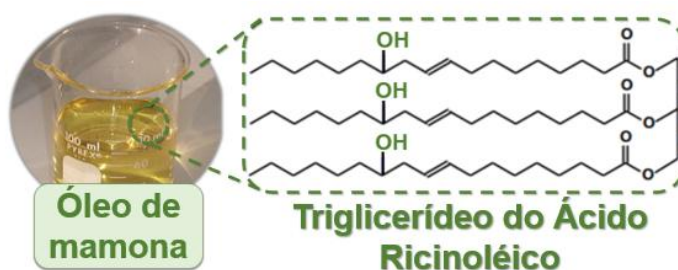
Fonte: Autoria própria

MCC e a LK podem ser usadas como polióis para esta reação (**Figura 2**), devido às suas estruturas poli-hidroxiladas (**Figura 1**), assim como as propriedades que estes “macromonômeros” agregam ao material final.

Tanto a MCC quanto a LK são materiais sólidos, e sua aplicação para formação de filmes do tipo PUs pode ser realizada juntamente com agentes dispersantes que favoreçam a uniformidade da mistura reacional. O óleo de mamona é constituído principalmente pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico (**Figura 3**), o qual pode também ser utilizado como poliol na reação, além de contribuir para com a dispersão dos reagentes sólidos e atuar como um bloco flexível na estrutura do PU, devido à sua cadeia alifática e mais flexível que as cadeias de celulose e lignina. O óleo de mamona (*castor oil*, CO), extraído das sementes da planta *Ricinus communis*, já é amplamente utilizado em diferentes setores industriais, como os de alimentos, farmacêutico e de

cosméticos. No entanto, sua aplicação vai além dessas áreas, sendo extensivamente estudado como matéria-prima na síntese de PUs, devido à presença de grupos hidroxila que dispensam etapas prévias de modificação química, como ocorre com outros triglicerídeos desprovidos de grupos hidroxila na estrutura química (Mangal *et al.*, 2024; Negreiros *et al.*, 2025). Seu uso é particularmente atrativo por se tratar de um recurso renovável e amplamente disponível, especialmente no Brasil (Negreiros *et al.*, 2025). O mercado global é liderado pela Índia, e o Brasil tem ocupado o lugar de terceiro maior produtor (HeigiLibrary, 2025).

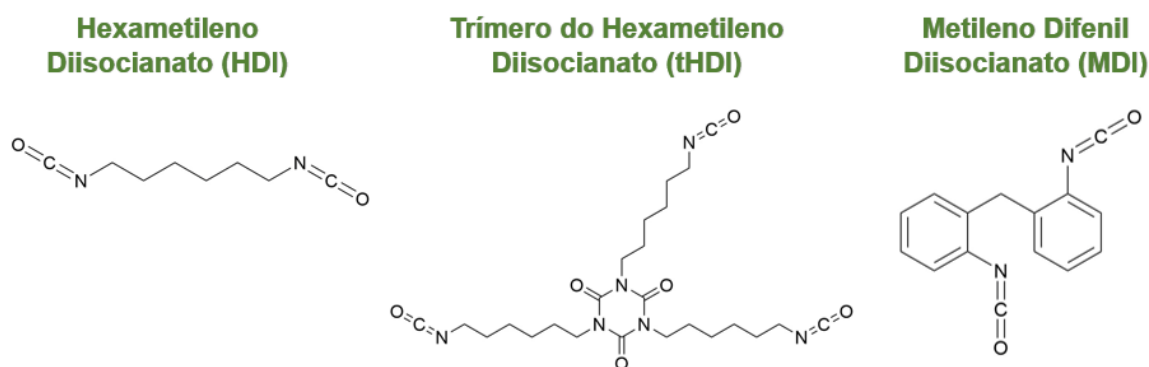
**Figura 3.** Estrutura química do triglicerídeo do ácido ricinoleico, principal componente do óleo de mamona



**Fonte:** Autoria própria

Quando se trata da formação de PUs, é necessário que uma fonte de grupos isocianato reaja com a fonte de polióis escolhida. A estrutura química do isocianato exerce forte influência sobre as propriedades finais do material, podendo afetar características óticas, térmicas e mecânicas dos produtos formados. Entre os isocianatos mais utilizados destacam-se o metileno difenil diisocianato (MDI), de natureza aromática, e o hexametileno diisocianato (HDI) e seu trímero (tHDI) (**Figura 4**), os quais são respectivamente alifático e cicloalifático. O MDI, por possuir anéis aromáticos, apresenta forte absorção na região do ultravioleta, o que pode direcioná-los para aplicações que necessitem de absorção na faixa do UV (Dang *et al.*, 2025; Yildirim; Yilgor, E.; Yilgor, I., 2025). No entanto, sua degradação pode ainda liberar compostos carcinogênicos (Drzezdzonek; Datta, 2025). Em contrapartida, os isocianatos alifáticos como o HDI e o tHDI, além de apresentarem menor viscosidade em relação ao MDI, o que facilita o processamento, também conferem maior flexibilidade aos filmes e toxicidade muito menor que dos diisocianatos aromáticos (Drzezdzonek; Datta, 2025). A escolha do isocianato, portanto, é também importante na modulação das propriedades do PU obtido (Cassales, 2019; Porto, 2021).

**Figura 4.** Estruturas químicas do HDI, tHDI e MDI



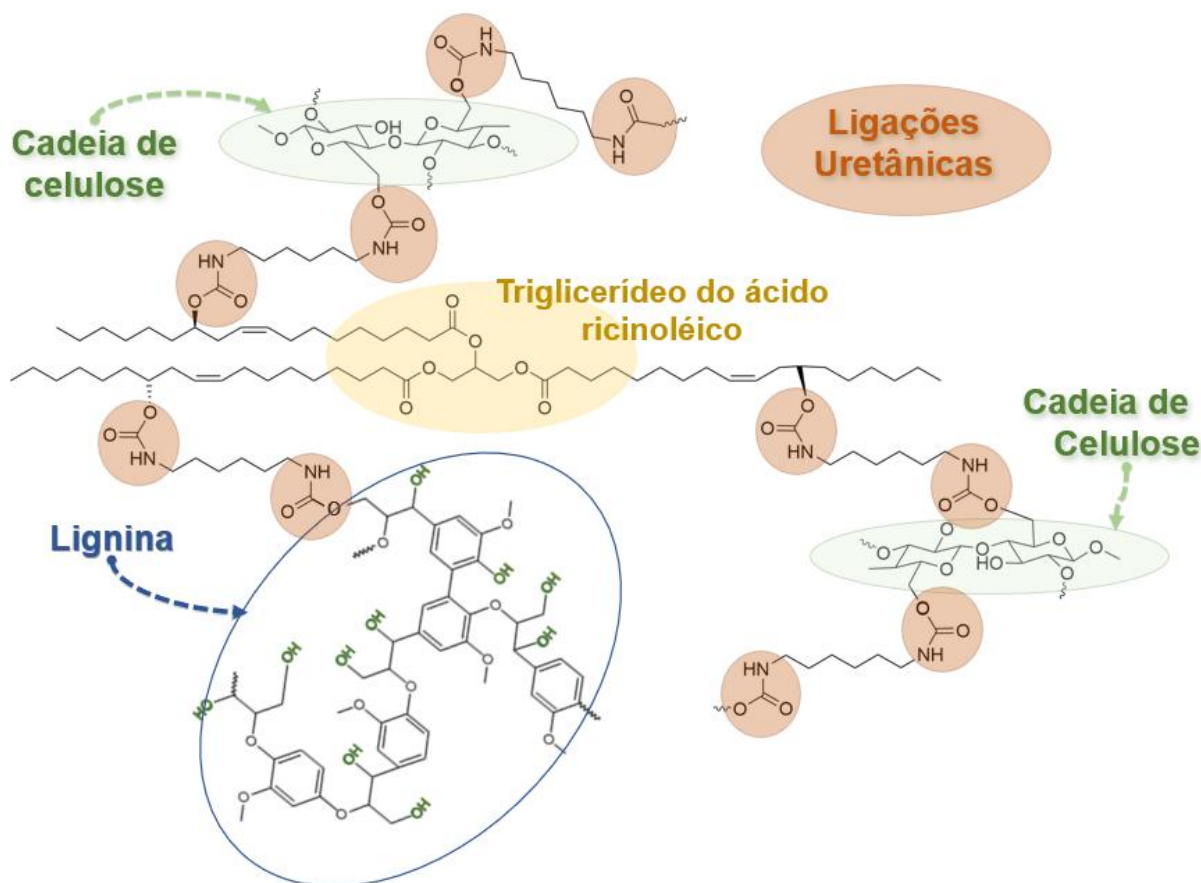
**Fonte:** Autoria própria

A síntese de PUs a partir de CO, MCC e LK como polióis, além de uma fonte de grupos isocianato, pode levar a estruturas complexas, com um alto grau de ramificações e entrecruzamento. A **Figura 5** apresenta uma representação de estrutura macromolecular formada a partir destes polióis e HDI, dentre outras possíveis.

De forma geral, a incorporação de estruturas dos principais constituintes da biomassa lignocelulósica, como MCC e LK, no desenvolvimento de PUs, usados como “macromônmeros”, tem se mostrado uma estratégia eficaz para a criação de materiais alinhados a princípios de sustentabilidade com propriedades moduláveis à aplicação final. Essas adições influenciam diretamente características como resistência à tração, estabilidade térmica e hidrofiliidade, conferindo aos materiais finais propriedades ajustáveis a uma ampla gama de aplicações (Porto *et al.*, 2023; Porto *et al.*, 2022; Cassales, Ramos, Frollini, 2020; Wu *et al.*, 2007; Tavares *et al.*, 2016).

**Figura 5.** Possível estrutura da macromolécula de PUs formada a partir de CO, MCC e LK e HDI





Fonte: Autoria própria

No caso específico de filmes obtidos simultaneamente à síntese de PUs bio-baseados, na ausência de solventes e catalisadores, destaca-se também sua não citotoxicidade, especialmente quando são utilizados diisocianatos alifáticos (Porto *et al.*, 2022). Essa característica é essencial, pois garante que o material não comprometerá a viabilidade celular nem provoque alterações metabólicas indesejadas, permitindo seu uso em aplicações como curativos, revestimentos e embalagens sustentáveis, que substituam aquelas originadas de polímeros de origem fóssil (Porto *et al.*, 2022).

Em vista de ampliar ainda mais as possibilidades de aplicações de filmes PUs bio-baseados, diferentes compostos podem ser incorporados às suas formulações com o objetivo de conferir propriedades específicas. Dentre esses aditivos, destaca-se as nanopartículas (**NPs**) inorgânicas (como as de dióxido de silício, prata e zinco). NPs de prata e zinco estão entre os aditivos mais utilizados e estudados no desenvolvimento de materiais bio-baseados, especialmente para embalagens alimentícias. Isso se deve às suas reconhecidas propriedades antibacterianas, bem

como à capacidade de melhorar características mecânicas e de barreira dos materiais, em função de suas propriedades intrínsecas e da interação com a matriz polimérica (Guo *et al.*, 2025; Zhang X. *et al.*, 2025). As NPs de dióxido de silício (**NPs-SiO<sub>2</sub>**), por sua vez, representam ainda uma alternativa promissora e pouco explorada em materiais macromoleculares bio-baseados. Devido à sua elevada área superficial e à abundância de sítios funcionais, essas partículas favorecem interações intensas com a matriz, podendo atuar como agentes de reforço. Tal característica contribui significativamente para a melhora de propriedades mecânicas, e até de barreira dos materiais desenvolvidos (Guo *et al.*, 2025; Wu *et al.*, 2023; Sheykhnazari *et al.*, 2016).

NPs-SiO<sub>2</sub> são reportadas como agentes antibacterianos na literatura (Kokkarachedu *et al.*, 2024; Algadi; Alhoot; Yaaqoob, 2025). Encontra-se também a sua combinação com metais, como NPs de silício funcionalizadas com prata (NPs Ag-SiO<sub>2</sub>) (Mourad; Darwesh; Abdel-Hakim, 2020), zinco (NPs Zn-SiO<sub>2</sub>) (Arshad *et al.*, 2018), bismuto (NPs Bi-SiO<sub>2</sub>) (Hassan; Hubeatir; Al-Haddad, 2022) ou titânio (NPs Ti-SiO<sub>2</sub>) (Algadi; Alhoot; Yaaqoob, 2025).

De forma geral o desenvolvimento de PUs bio-baseados com simultânea formação de filmes, usando derivados de componentes da BL como MCC e LK como polióis, é estratégico para o desenvolvimento de novos materiais alinhados com princípios de bioeconomia. A aplicação de NPs, como as de SiO<sub>2</sub> é também de interesse visando aumentar a gama de propriedades e aplicabilidade destes materiais.

## 2. OBJETIVO

Tendo em vista a necessidade global de diminuir o uso de materiais produzidos a partir de fontes fósseis e ampliar o uso de materiais provenientes de fontes renováveis, o presente estudo teve como objetivo sintetizar e caracterizar PUs bio-baseados, com simultânea formação de filmes, a partir uma fonte de polióis composta por CO, MCC e LK, além do HDI como fonte de grupos isocianato.

Devido às potenciais propriedades de NPs de dióxido de silício (NPs-SiO<sub>2</sub>), pretendeu-se avaliar o impacto de sua incorporação nos filmes a partir de diferentes metodologias.

### **Objetivos específicos:**

- Sintetizar PUs bio-baseados com simultânea formação de filmes usando MCC, LK e CO como polióis;
- Aditivá-los com NPs-SiO<sub>2</sub> através da adição na mistura reacional, visando avaliar o efeito da integração das NPs na matriz do PU.
- Depositar NPs-SiO<sub>2</sub> na superfície dos filmes PUs durante a progressão da reação usando um aerógrafo comercial, visando avaliar a influência das NPs concentradas na região superficial, nas propriedades dos materiais;
- Analisar e caracterizar os filmes quanto às propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas, térmicas e antibacterianas.

### 3. MATERIAL E MÉTODOS

Óleo de mamona (massa molar numérica média,  $M_n$ , de 980 g.mol<sup>-1</sup> e índice de hidroxila 155 mg KOH/g) foi adquirido da empresa Azevedo Indústria e Comércio de Óleos Ltda (Itupeva-SP). Celulose microcristalina (massa molar média viscosimétrica média,  $M_v$ , de 21040 g.mol<sup>-1</sup> e índice de hidroxilas de 1037,85 mg KOH/g, Porto et al., 2023) foi adquirida de Valdequímica produtos químicos LTDA (São Paulo-SP). Lignina Kraft (massa molar ponderal média,  $M_w$ , de 2331 g.mol<sup>-1</sup> e índice de hidroxilas de 230,01 mg KOH/g, Cassales, Ramos e Frollini, 2020) foi gentilmente cedida pela indústria Suzano Papel e Celulose (Limeira-SP), produzida através da madeira de Eucalipto por polpação Kraft. Hexametileno diisocianato (HDI) Desmodur® N3900 (21,5% de grupos NCO) foi cedido por Covestro (São Paulo-SP). Acetona PA com teor de pureza 99,5% foi adquirida da marca Êxodo Científica (Sumaré, SP). Por fim as NPs de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) foram preparadas a partir de uma rota biotecnológica e cedidas pelo Grupo de Química Orgânica e Biocatálise, sob supervisão do Prof. Dr. André Luiz Meleiro Porto (IQSC/USP).

#### 3.1 Filmes Poliuretanos Bio-baseados

Os filmes do tipo PUs bio-baseados foram produzidos a partir de fontes de grupo hidroxila compostas pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico, componente majoritário do CO e MCC ou LK. O HDI foi utilizado como fonte de grupos isocianatos. Seguiu-se um controle estequiométrico das reações de formação dos PUs utilizando proporções de mols de hidroxilas e isocianatos, OH/NCO, 1:1 em todas as reações.

Foram produzidas três diferentes matrizes em relação à composição utilizada como poliol para a reação sendo: apenas CO (**PUCO**), mistura de CO e MCC (**PUCO50MCC**) e mistura de CO e LK (**PUCO50LK**). Para as matrizes na qual se tem uma mistura de polióis, PUCO50MCC e PUCO50LK, as proporções de grupos hidroxilas provenientes de CO:MCC e CO:LK foram escolhidas como 1:1, baseado em resultados prévios para materiais semelhantes, obtidos no *Grupo de Materiais Macromoleculares e Fibras Lignocelulósicas* (Porto et al., 2022; Cassales; Ramos; Frollini, 2020). A **Tabela 1** sintetiza as matrizes utilizadas e as devidas composições de hidroxilas.

**Tabela 1.** Nomenclatura das matrizes dos filmes do tipo PUs produzidos a partir de CO, MCC e LK como polióis e a respectiva composição de hidroxilas

<b>Matriz (Nomenclatura) / Filmes controle (Sem NPs-SiO<sub>2</sub>)</b>	<b>Composição (% OH)</b>
PUCO	100% CO
PUCO50MCC	50% CO – 50% MCC
PUCO50LK	50% CO – 50% LK

As massas de cada um dos reagentes para cada filme, foram calculadas de modo a seguir a estequiometria entre OH/NCO desejada, assim como a devida composição de hidroxilas provenientes de cada componente, já que cada poliál usado apresenta um índice de hidroxilas diferentes. A massa final dos filmes foi fixada em 17g. Para cada uma das três matrizes, foram produzidos um filme controle (PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK), e os demais filmes foram aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>.

A metodologia para produção de cada um dos filmes é apresentada a seguir.

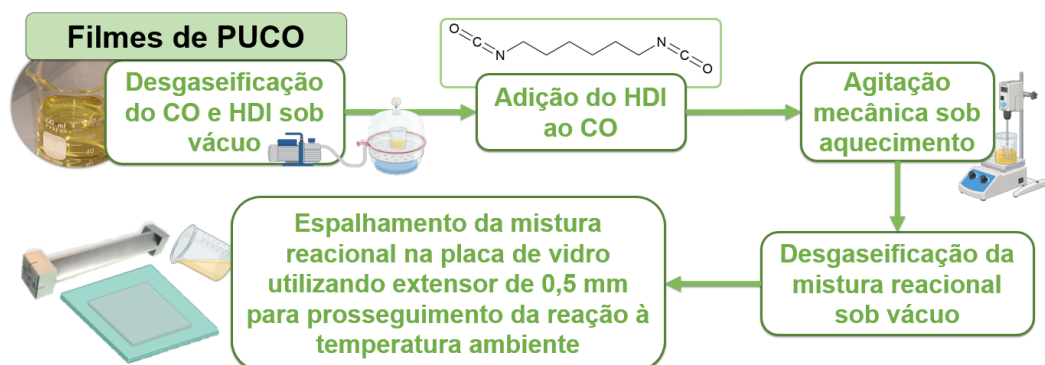
### 3.1.1 Síntese dos Filmes de PUCO

Os filmes do tipo PUCO foram produzidos somente a partir de CO e HDI. Para a reação, 11,43 g de CO (0,031 mol de OH) e aproximadamente 7 g de HDI foram desgaseificados em béqueres separados durante 30 min utilizando dessecador e bomba de alto vácuo modelo RV12 (Edwards). Com isso, 5,61 g de HDI (0,031 mol de NCO) foram adicionados ao CO e a mistura foi agitada mecanicamente à 200 rpm por 30 min em banho térmico de glicerina à 70 °C.

A mistura reacional foi novamente desgaseificada por 9 min, ou até que atingisse viscosidade adequada, e espalhada em placa de vidro utilizando um extensor de filme com espessura de aproximadamente 0,5 mm para que as reações prosseguissem na superfície da placa de vidro. Os filmes produzidos permaneceram em ambiente com temperatura (25 ± 2 °C) até que a reação fosse concluída e o material sólido formado, retirado da placa de vidro e armazenado em dessecador.

A **Figura 6** apresenta um esquema simplificado para a síntese do filme controle de PUCO.

**Figura 6.** Esquema representativo para a síntese do filme PUCO



Fonte: Autoria própria

### 3.1.2 Síntese dos Filmes PUCO50MCC

Os filmes identificados por PUCO50MCC são compostos por CO e MCC como polióis, em proporção de 1:1 em termos de mols de OH. Para esta reação, 11 g de CO (0,0302 mol de OH) foram adicionados a um béquer e levados para retirada de gases sob vácuo. Por sua vez, 1,625 g de MCC (0,0302 mol de OH), previamente seco em estufa com circulação de ar durante 4 h a 105 °C, foram adicionados ao béquer contendo CO. A mistura foi agitada utilizando um agitador mecânico a 200 rpm durante 7 min, seguidos de 5 min em ultrassom Sonics Vibra Cell VC 505 (20 kHz, amplitude de 40% e pulsos de 1 s). Este processo de agitação e dispersão intercaladas foi realizado por duas vezes, no total, para garantir uniforme dispersão da MCC no CO.

Da mistura de CO e MCC, 9,18 g (0,044 mol de OH, sendo 0,022 mol OH provenientes do CO e 0,022 mols OH provenientes da MCC) foram transferidos para outro béquer. Em outro recipiente, 9,5 g de HDI foram pesados e ambos foram levados para retirada de gases sob vácuo por 20 min. Após esta etapa, 7,86 g de HDI (0,044 mol de NCO) foram adicionados ao béquer contendo 9,18 g de CO e MCC. A mistura foi levada para agitação mecânica a 200 rpm em banho de glicerina à 70 °C por 30 min e então levada para desgaseificação por cerca de 9 min. Ao atingir viscosidade adequada para espalhamento em placa de vidro, a mistura reacional foi espalhada utilizando extensor de 0,5 mm de espessura. Os filmes produzidos permaneceram em ambiente com temperatura ( $25 \pm 2$  °C) e umidade ( $30 \pm 5\%$ ) por tempo suficiente para que a reação ocorresse e o material sólido fosse formado, para então ser retirado da placa de vidro e armazenado em dessecador.

A **Figura 7** apresenta um esquema simplificado para a síntese do filme controle de PUCO50MCC e PUCO50LK.

**Figura 7.** Esquema representativo para a síntese dos filmes PUCO50MCC e PUCO50LK



Fonte: Autoria própria

### 3.1.3 Síntese dos Filmes PUCO50LK

Os filmes produzidos foram formados a partir de uma mistura de CO e LK como polióis, em proporções de 1:1 em termos de números de hidroxilas. A LK foi obtida através de um processo de purificação da Lignina Kraft Bruta (LKB) visando a retirada de impurezas provenientes do processo industrial de obtenção da LKB. Para isso, a LKB foi submetida a purificação com água destilada em proporção 1:10 (g/mL) à 70 °C durante 1 h. O sólido resultante foi filtrado e seco em estufa de circulação de ar à 105 °C até a massa constante (Cassales, Ramos, Frollini, 2020).

Para esta reação, 5,82 g de LK (0,0234 mol de OH) foram adicionados a 8,67 g de CO (0,0234 mol de OH) previamente desgaseificados sob vácuo por 30 min. A mistura foi levada para agitação mecânica a 200 rpm em banho térmico de glicerina à 60 °C durante 30 min. Em seguida, levou-se à mistura para dispersão em ultrassom Sonics Vibra Cell VC 505 (20 kHz, amplitude de 50% e pulsos de 1 s) durante 10 min. Após este processo, 10,54 g da mistura de CO e LK (0,034 mol de OH, sendo 0,017 mol provenientes de cada poliol) e cerca de 7 g de HDI foram pesados em outro recipiente e levados para desgaseificação sob vácuo por mais 20 min.

Previamente desgaseificados, 6,2 g de HDI (0,034 mol de NCO) foram adicionados à mistura contendo CO e LK e então esta mistura reacional foi levada para agitação mecânica à 200 rpm em banho térmico à 70 °C por 60 min. Após este período, a mistura reacional foi desgaseificada até que atingisse viscosidade adequada para então ser espalhada em placa de vidro utilizando extensor de 0,5 mm de espessura. Os filmes foram armazenados em ambiente com temperatura ( $25 \pm 2$  °C) e umidade ( $30 \pm 5\%$ ) até que a reação fosse concluída e o material sólido formado, retirado da placa de vidro e armazenado em dessecador.

### 3.2 Filmes Poliuretanos Bio-baseados Aditivados com Nanopartículas de SiO<sub>2</sub>

Filmes PUs bio-baseados aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub> foram produzidos a partir das matrizes previamente descritas, usando metodologia semelhante ao filme controle respectivo. Os filmes foram aditivados através de dois diferentes métodos, variando também as concentrações. As NPs-SiO<sub>2</sub> foram preparadas pelo Grupo de Química Orgânica e Biocatálise, sob supervisão do Prof. Dr. André L. M. Porto, através de uma rota biotecnológica a partir de bactérias, com tamanhos médios de 40-60 nm (Nascimento, 2024).

Os filmes produzidos e respectivas nomenclaturas encontram-se na **Tabela 2**.

**Tabela 2.** Nomenclatura, concentração e massa de NPs-SiO<sub>2</sub> dos filmes do tipo PUs produzidos a partir de CO, MCC e LK aditivados

Matriz (Nomenclatura)	Método de aplicação das NPs-SiO <sub>2</sub>	Concentração de NPs-SiO <sub>2</sub> (% m/m)	Intervalo de tempo (t) para deposição após espalhamento da mistura reacional na placa
PUCO <sub>2,5%SiO2</sub>	Na mistura reacional	2,5	-
PUCO <sub>5%SiO2</sub>	Na mistura reacional	5,0	-
PUCO <sub>Aer5%SiO2</sub>	Aerógrafo	5,0	0h



PUCO <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>	Aerógrafo	10,0	0h
PUCO <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>	Aerógrafo	10	24h
PUCO50MCC <sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>	Na mistura reacional	2,5	-
PUCO50MCC <sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>	Na mistura reacional	5,0	-
PUCO50MCC <sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>	Aerógrafo	5,0	0h
PUCO50MCC <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>	Aerógrafo	10,0	0h
PUCO50MCC <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>	Aerógrafo	10,0	24h
PUCO50MCC <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>	Aerógrafo	10,0	30h
PUCO50LK <sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>	Na mistura reacional	2,5	-
PUCO50LK <sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>	Na mistura reacional	5,0	-
PUCO50LK <sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>	Aerógrafo	5,0	0h
PUCO50LK <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>	Aerógrafo	10,0	0h
PUCO50LK <sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>	Aerógrafo	10,0	24h

### 3.2.1 Incorporação das NPs-SiO<sub>2</sub> na Mistura Reacional

A primeira metodologia de incorporação das NPs-SiO<sub>2</sub> adotada consistiu na adição à mistura reacional dos filmes. Foram escolhidas concentrações em termos de porcentagem de massa de 2,5% e 5,0% (**Tabela 2**). As devidas massas de NPs-SiO<sub>2</sub> usadas foram calculadas através da seguinte expressão:

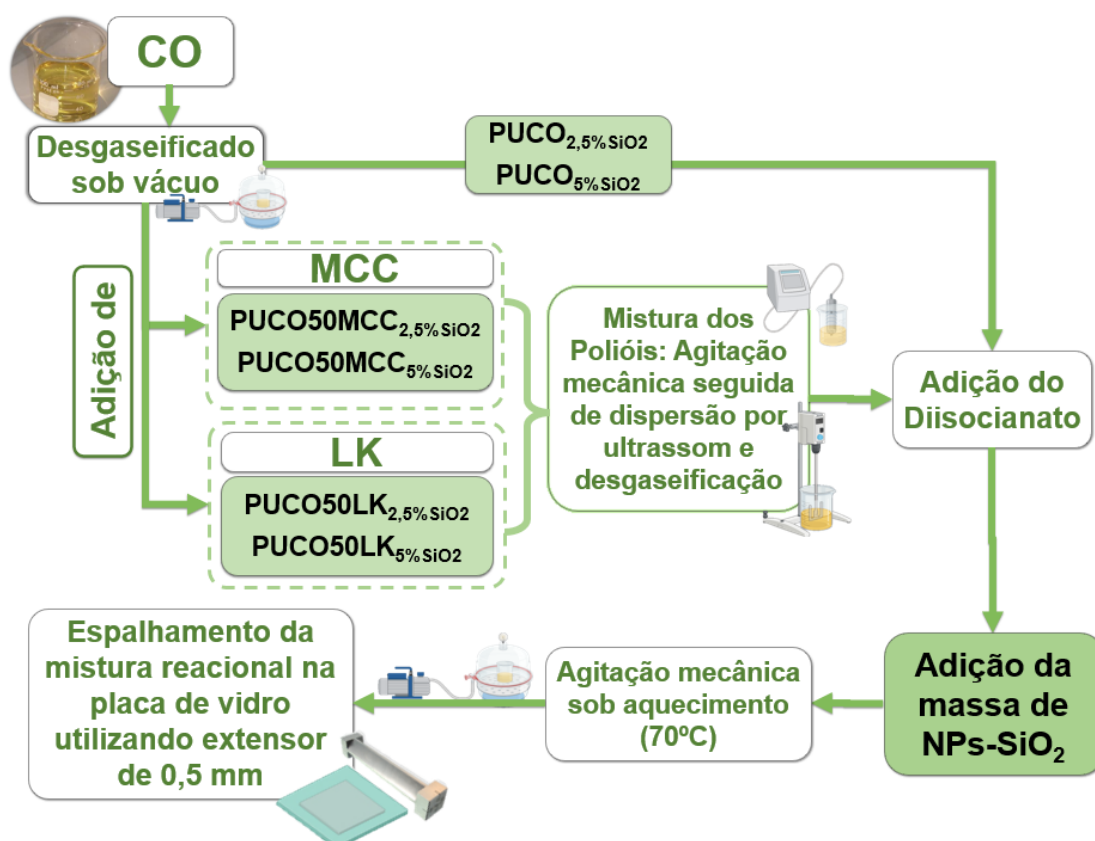
$$(\%)NPs\_SiO_2 = \frac{Massa\ NPs}{MF + Massa\ NPs} \quad (1)$$

Sendo a *MF* a massa final do filme sem as NPs.

As NPs-SiO<sub>2</sub> foram incorporadas nas misturas reacionais das três matrizes em duas diferentes concentrações gerando os filmes PUCO<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>. As sínteses foram realizadas da mesma forma já descrita para cada matriz e filme controle correspondente. Como diferencial, a devida massa de NPs, definida pela

concentração desejada, foi adicionada à mistura reacional simultaneamente à adição do HDI. A **Figura 8** sintetiza a adição destas NPs durante a produção dos filmes aditivados.

**Figura 8.** Esquema representativo para a metodologia de incorporação de NPs-SiO<sub>2</sub> nos filmes PUs bio-baseados durante o progresso da reação



Fonte: Autoria própria

As placas de vidro com as misturas reacionais aditivadas com NPs foram armazenadas em ambiente com temperatura ( $25 \pm 2$  °C) e umidade ( $30 \pm 5\%$ ) até que a reação fosse concluída.

### 3.2.2 Incorporação das NPs-SiO<sub>2</sub> nas superfícies dos filmes utilizando aerógrafo

A segunda metodologia de aditivação utilizada consistiu na deposição das NPs-SiO<sub>2</sub> na superfície dos filmes utilizando um aerógrafo de cobre da marca Vonder (Curitiba, Brasil), com capacidade de 7 mL e diâmetros do bico e da agulha de 0,2 mm. Foi utilizado um compressor COMP1, da marca Wimpel (São Paulo, SP),

forneendo pressão de trabalho de 25 lbf/pol<sup>2</sup>. Para esta metodologia, as NPs foram aplicadas em diferentes concentrações, e também após diferentes intervalos de tempo, contados a partir do espalhamento da mistura reacional sobre a placa de vidro. Acetona foi utilizada como meio para suspender as NPs-SiO<sub>2</sub>, sendo escolhida em função de seu baixo custo, menor toxicidade comparada a outros solventes, alta volatilidade e pela necessidade do uso de um solvente aprótico, para evitar possíveis reações colaterais com grupos isocianatos durante a aplicação, se solventes polares próticos fossem usados. A suspensão foi jateada na superfície dos filmes enquanto a reação ainda estava em andamento na placa de vidro.

Foram utilizadas concentrações em massa de 5% e 10%, também calculadas a partir da expressão (1). A concentração de 5% foi utilizada para deposição na superfície dos filmes imediatamente após o espalhamento da mistura reacional sobre a placa de vidro (tempo,  $t = 0$  h), para as três matrizes. Já a concentração de 10% foi utilizada em três diferentes condições: I) imediatamente após o espalhamento da mistura ( $t = 0$  h), para as três matrizes; II) após 24 h ( $t = 24$  h), também para as três matrizes; e III) após 30 h ( $t = 30$  h), exclusivamente para a matriz PUCO50MCC, devido ao maior tempo observado para a progressão da reação nessa formulação.

Os filmes do tipo PUs aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub> através da incorporação superficial usando aerógrafo foram obtidos a partir da deposição de NPs após determinados intervalos de tempo, a contar do espalhamento da mistura reacional na placa de vidro, como anteriormente descrito, a fim de avaliar a influência deste intervalo, e conseqüentemente da progressão da reação, na aplicação das NPs. As NPs-SiO<sub>2</sub> foram depositadas em filmes produzidos a partir das mesmas metodologias descritas nos **itens 3.1.1 a 3.1.3** (respectivamente para PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK).

A dispersão foi preparada considerando as concentrações de 5% e 10% em relação à massa final dos filmes. Para os filmes com 5% (PUCO<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>), e 10% (PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>, PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>), foram preparadas dispersões com proporções de 1% (g/mL) em acetona. Ou seja, para cada 1 g de NPs-SiO<sub>2</sub>, foram utilizados 100 mL de acetona. O volume relativamente alto utilizado garante o não entupimento do aerógrafo durante a aplicação, assim como uma melhor dispersão das NPs na superfície do filme. As dispersões foram agitadas

utilizando Ultra-Turrax IKA T-18 a 19.000 RPM por 1 min e mantidas sob agitação magnética durante toda aplicação das NPs-SiO<sub>2</sub>.

Uma representação da deposição das NPs-SiO<sub>2</sub> na superfície dos filmes utilizando um aerógrafo e uma dispersão das NPs em acetona, em esquema semelhante ao apresentado na **Figura 9**.

**Figura 9.** Esquema representativo da aplicação das NPs-SiO<sub>2</sub> nos filmes utilizando aerógrafo.



**Fonte:** Autoria própria

As placas de vidro com as misturas reacionais espalhadas e com as NPs-SiO<sub>2</sub> depositadas nas superfícies foram armazenadas em ambiente com temperatura ( $25 \pm 2$  °C) e umidade ( $30 \pm 5\%$ ) até que a reação fosse completada.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada utilizando o modo de reflexão atenuada (ATR) usando espectrofotômetro modelo Tensor 27 da marca Bruker (EUA), no intervalo de 4000 cm<sup>-1</sup> a 650 cm<sup>-1</sup>, usando amostras dos filmes obtidos com dimensões de 1 cm x 1 cm.

#### 3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A superfície e a secção transversal (criofraturada) dos filmes foram analisadas utilizando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss-Leo 440 (Alemanha)

operando com feixe de elétrons de 15 kV. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro com o auxílio de um metalizador, marca BAL-TEC, modelo MED 020 (Liechtenstein) e coladas em suporte de alumínio. Para a espectroscopia de energia dispersiva por raios-x (EDS) foi usado acessório acoplado a aparelhagem do MEV da marca Oxford Instruments (Inglaterra), a fim de se obter parâmetros semi-quantitativos de sua composição de superfície e da região fraturada.

Para a análise das superfícies, as amostras foram cortadas com comprimentos e larguras de 1 cm. Para a avaliação das seções transversais, as amostras foram cortadas com comprimentos de 3 cm e largura de 0,5 cm, e depositadas em placas de Petri. Estas foram levadas para secagem em estufa com circulação de ar a 40 °C por 3 h, para eliminação de umidade, e em seguida inseridas em nitrogênio líquido por 10 min. Por fim, estas foram submetidas à fratura utilizando duas pinças metálicas.

### **3.3.3 Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada a partir de aproximadamente 8 mg dos filmes triturados em moinho criogênico e inseridos em suportes de platina. A análise foi feita em equipamento Shimadzu modelo TGA-50 (Japão) sob condições de atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL.min<sup>-1</sup>), e temperaturas de 25 a 800 °C com razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

### **3.3.4 Propriedades de Tração**

Os ensaios de tração foram realizados a temperatura ambiente (25 °C) usando o equipamento DMA Thermal Analyzer Q800 (TA Instruments, EUA), no modo de tensão de filmes com variação de 1 N.min<sup>-1</sup> até 18 N, pinça de tensão para filmes e dimensões aproximadas de 5,0 mm x 6,3 mm x 0,5 mm (distância entre as pinças x largura x espessura). Foram testadas 6 amostras para cada filme.

### **3.3.5 Análise Dinâmico-Mecânica**

A avaliação do comportamento dinâmico-mecânico dos filmes foi realizada usando o equipamento DMA Thermal Analyzer Q800 (TA Instruments, EUA) portando garras de tensão para filmes. Os corpos de prova apresentavam dimensões médias de aproximadamente 5,0 mm (distância entre as pinças) x 6,3 mm (largura) x 0,50 mm (espessura), com 20 µm de amplitude de oscilação, pré-carga de 0,01 N, frequência

de 1 Hz e rampa de aquecimento com taxa de aumento da temperatura de 3 °C/min, de -100 °C até 150 °C para os filmes do tipo PUCO e PUCO50MCC e até 250 °C para os filmes de PUCO50LK, nos quais um evento adicional foi verificado em faixa de temperatura superior à 150 °C.

### 3.3.6 Potencial Zeta de Superfície

O potencial Zeta ( $\zeta$ ) foi avaliado em um analisador eletrocinético modelo SurPASS 3 (Anton Paar, Áustria), utilizando solução de KCl 0,001 mol.L<sup>-1</sup> com pH ajustado com soluções de HCl e NaOH, e célula de *gap* variável para amostra com 2 cm x 1 cm para cada meio, a fim de avaliar a carga da superfície do material.

### 3.3.7 Análise Antibacteriana

A avaliação das propriedades antibacterianas foi realizada no laboratório de Biotecnologia Microbiana pela técnica Marília C. Milanetto, sob supervisão da Prof<sup>a</sup>. Dra. Márcia Nitschke, IQSC-USP. Os materiais foram testados quanto a sua atividade antibacteriana para as linhagens *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 e *Escherichia coli* ATCC 25922, a partir de metodologia baseada na ISO 20645 adaptada segundo metodologia de Ivankovic *et al.*, 2022.

Ambos os inóculos foram ajustados em espectrofotômetro para concentração de 10<sup>8</sup> UFC.mL<sup>-1</sup>. Em seguida foi feita uma diluição para 10<sup>7</sup> UFC.mL<sup>-1</sup> em solução salina estéril (NaCl 0,86%). Os inóculos foram feitos em placas de Petri contendo meio de cultura com o auxílio de um *swab* estéril, e em seguida foram colocadas as amostras para análise. As amostras apresentavam dimensões aproximadas de 1,5 cm<sup>2</sup>. As placas foram incubadas por 24h a 37°C. Após esse período, as amostras foram retiradas e extraídas em 15mL de solução salina, em *vortex* (5 s, 5 vezes). Foi utilizada a técnica da diluição para poder realizar a contagem: 100µL da solução inicial foram diluídos em 900µL de solução salina, e assim sucessivamente, obtendo-se as diluições de 10<sup>-1</sup> a 10<sup>-6</sup>. Foram adicionadas gotas de 15µL de cada diluição em placas de petri. Em seguida, as placas com as gotas foram incubadas por 24h a 37°C e após esse tempo foi feita a contagem para cada amostra.

O cálculo para determinação das concentrações foi feito da seguinte forma:

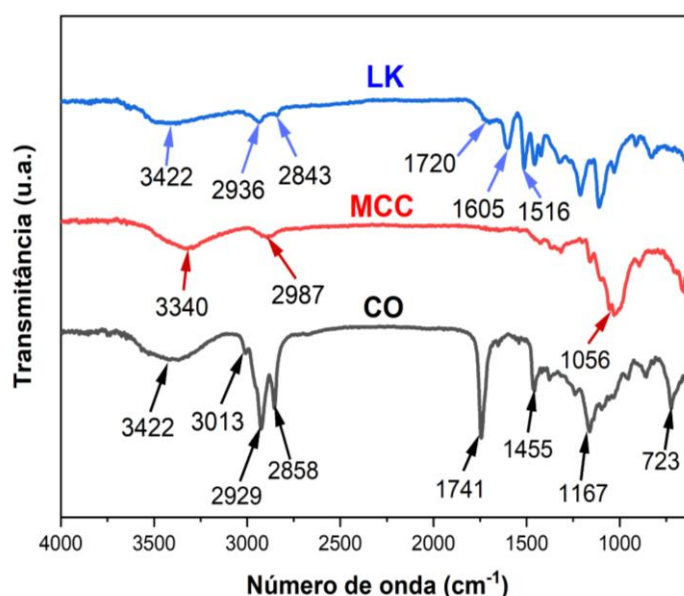
$$\text{Média das colônias observadas} \times \frac{1000 \mu\text{L}}{15 \mu\text{L}} = \text{Concentração [UFC.mL}^{-1}\text{]} \quad (2)$$

## 4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

### 4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por transformada de Fourier

Os reagentes, CO, MCC, LK e HDI, assim como as NPs-SiO<sub>2</sub> foram avaliados através da técnica de FTIR. A **Figura 10** apresenta os espectros obtidos para os polióis.

**Figura 10.** Espectros na região do infravermelho dos polióis CO, MCC e LK



Fonte: Autoria própria

Para os polióis CO, MCC e LK (**Figura 10**), as bandas em 3422, 3340 e 3422 cm<sup>-1</sup>, respectivamente, são referentes à deformação axial das ligações O-H destes compostos (**Figuras 1 e 3**). Contudo, embora sejam referentes ao mesmo tipo de deformação para o mesmo grupo funcional, a banda referente à celulose apresenta um deslocamento para menores números de onda. Isso acontece devido à estrutura altamente organizada da celulose, com alto número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares entre as hidroxilas, diminuindo sua frequência de vibração e gerando esse deslocamento (Porto, 2021; Zhao *et al.*, 2019).

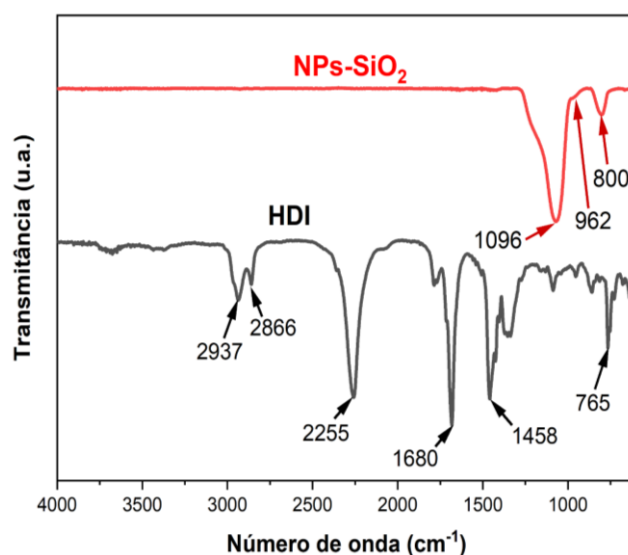
Para MCC a (**Figura 10**) mostra uma banda em 2897 cm<sup>-1</sup> decorrente do estiramento da ligação C-H, e banda em 1056 cm<sup>-1</sup> proveniente da deformação axial da ligação C-OH dos anéis, **Figura 1** (Porto, 2021).

Para o CO a **Figura 10**, mostra uma banda de baixa intensidade em  $3013\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento da ligação carbono hidrogênio em duplas ligações ( $=\text{C-H}$ ). Em  $2929$  e  $2858\text{ cm}^{-1}$ , tem-se respectivamente as bandas relativas ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H em  $\text{CH}_2$ , e a deformação angular dessa ligação em  $1455\text{ cm}^{-1}$ . A banda intensa em  $1741\text{ cm}^{-1}$  é proveniente do estiramento dos grupos carbonila ( $-\text{C}=\text{O}$ ) dos grupos éster (**Figura 3**). A banda em  $1167\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação axial da ligação C-O também em grupamentos ésteres (**Figura 3**). m  $723\text{ cm}^{-1}$  tem-se a deformação angular fora do plano para C-H (Porto, 2021; Ramires, 2010).

Para LK a **Figura 10** mostra as bandas em  $2936$  e  $2843\text{ cm}^{-1}$  referem-se também ao estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H em  $\text{CH}_2$ . Em  $1720\text{ cm}^{-1}$  têm-se a banda proveniente da deformação axial de grupos carbonila ( $-\text{C}=\text{O}$ ). As bandas  $1605$  e  $1516\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração C-H em anéis aromáticos. Demais picos, em menores comprimentos de onda, são característicos da estrutura da lignina (Cassales, 2019).

A **Figura 11** apresenta os espectros obtidos para o HDI e para as NPs-SiO<sub>2</sub>.

**Figura 11.** Espectro na região do infravermelho para HDI e NPs-SiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

O espectro de HDI (**Figura 11**) mostra uma banda em  $2255\text{ cm}^{-1}$ , característica do grupo isocianato ( $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ), **Figura 4**. Em  $2937$  e  $2886\text{ cm}^{-1}$  têm-se as bandas para estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H em  $\text{CH}_2$ . Em  $1680\text{ cm}^{-1}$ , têm-se uma banda intensa relativa ao estiramento da carbonila ( $-\text{C}=\text{O}$ ) do grupo isocianato.

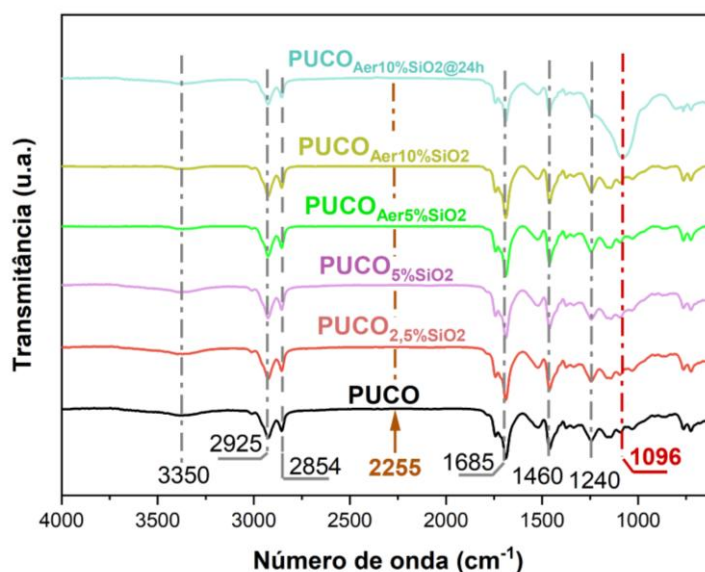


Respectivamente em  $1458$  e  $765\text{ cm}^{-1}$  têm-se o dobramento e a deformação angular fora do plano para ligação C-H em  $\text{CH}_2$ , presentes na cadeia alifática (Porto, 2021).

Para as NPs-SiO<sub>2</sub> a **Figura 11** mostra uma banda de maior intensidade em torno de  $1096\text{ cm}^{-1}$ , a qual pode ser atribuída às vibrações de estiramento assimétricas de Si-O-Si presente na rede gerada pela estrutura tetraédrica interconectada dos átomos de silício e oxigênio na sílica. Em aproximadamente  $800\text{ cm}^{-1}$  têm-se também uma banda característica da ligação Si-O-Si. A banda de baixa intensidade em  $962\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída para os grupos silanóis (-Si-OH) presentes na superfície das NPs. A banda referente à deformação axial de hidroxilas esperada para esse grupo, em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , não foi observada, possivelmente devido a menor sensibilidade do método pelo uso do ATR (Show *et al.*, 2015; Nascimento, 2024; Meera, et al., 2014).

A análise dos filmes PUs formados teve como objetivo confirmar a presença de grupos funcionais típicos de PUs, e também confirmar a ausência da banda correspondente ao grupo isocianato em torno de  $2255\text{ cm}^{-1}$ . A ausência desta banda indicou que todo isocianato foi consumido e a reação de formação dos PUs foi estequiométricamente concluída, já que em todos as sínteses com simultânea formação de filmes a proporção OH/NCO foi mantida 1:1. Os espectros obtidos para os filmes da matriz de PUCO, controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>, são mostrados na **Figura 12**.

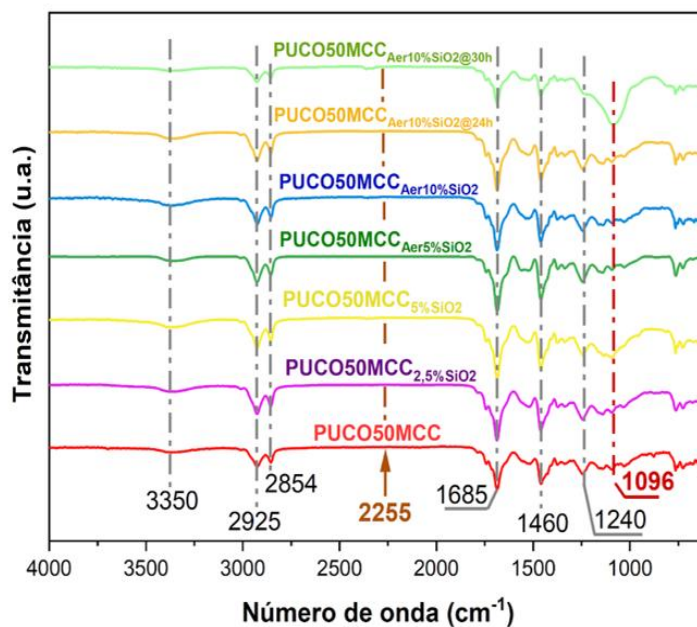
**Figura 12.** Espectros dos filmes da matriz de PUCO controle, e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

A **Figura 13** mostra os espectros FTIR dos filmes de PUCO50MCC, controle e aditivados com NPs.

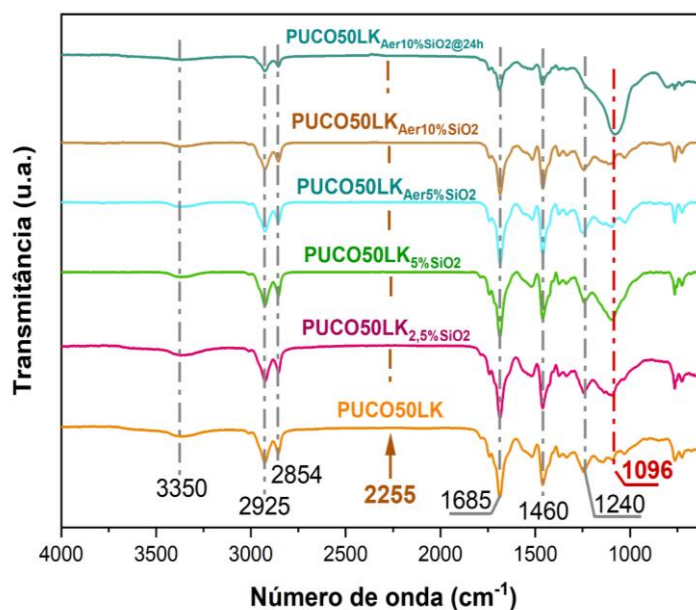
**Figura 13.** Espectros obtidos para os filmes de PUCO50MCC controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

Na **Figura 14**, são apresentados também os espectros de FTIR dos filmes de PUCO50LK controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>.

**Figura 14.** Espectros obtidos para o filme de PUCO50LK e controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

As **Figuras 12, 13 e 14** mostram que os espectros de todos os filmes obtidos foram similares, como esperado. A banda referente ao grupo isocianato em  $2255\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 11**) não foi observada no espectro de nenhum dos filmes (**Figuras 12 a 14**), o que é um indicativo de que todos tiveram suas reações concluídas, e que a incorporação de NPs-SiO<sub>2</sub> não dificultou a formação dos PUs.

Para todos os filmes (**Figuras 12 a 14**), a banda observada em torno de  $3350\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação N-H proveniente do isocianato nas ligações uretânicas (**Figuras 2 e 5**). Em  $2925\text{ cm}^{-1}$  e  $2854\text{ cm}^{-1}$  tem-se respectivamente as bandas para o estiramento assimétrico e simétrico das ligações C-H de -CH<sub>2</sub>. O pico intenso em  $1685\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento das carbonilas (-C=O) nas ligações uretânicas (**Figuras 2 e 5**). A banda intensa por volta de  $1460\text{ cm}^{-1}$  é correspondente às ligações C-H (-CH<sub>2</sub>) do triglicerídeo do ácido ricinoleico (**Figura 10**). Em  $1240\text{ cm}^{-1}$  tem-se a banda referente a deformação axial assimétrica da ligação C-O presente nas ligações uretânicas, **Figuras 2 e 5**, (Cassales, 2019; Porto et al., 2023).

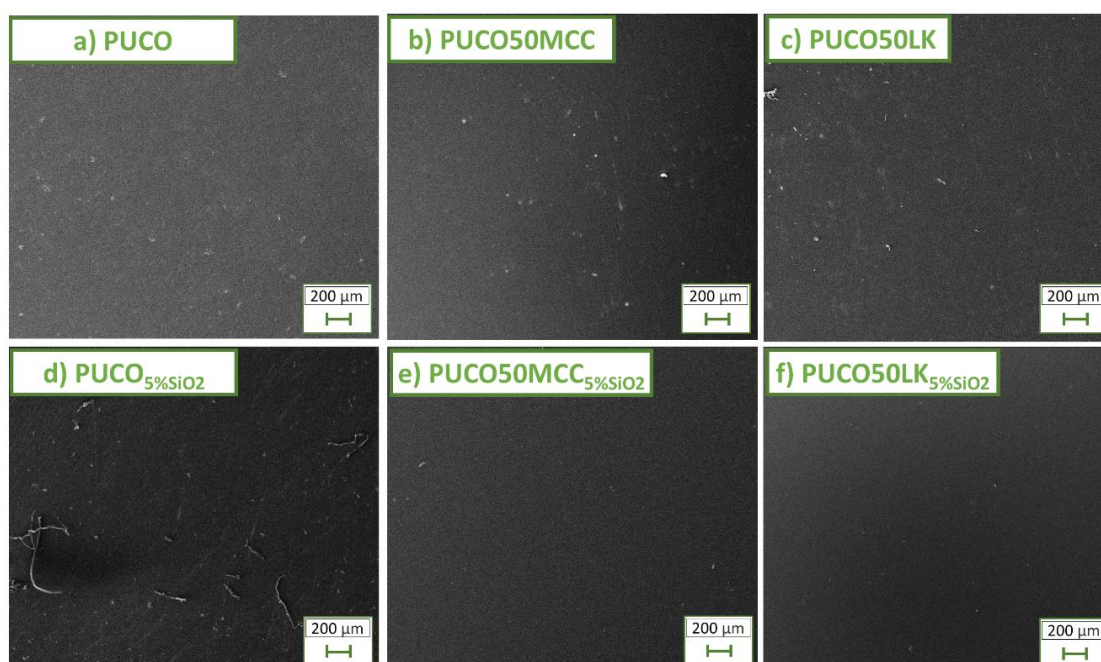
A banda em  $1096\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às NPs-SiO<sub>2</sub> (**Figura 11**), foi nitidamente identificada apenas para os filmes aditivados por deposição com aerógrafo, nos quais as NPs foram aplicadas após 24h (PUCO<sub>Aer10%SiO2@24h</sub>, e PUCO50LK<sub>Aer10%SiO2@24h</sub>) e 30h (no caso de PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2@30h</sub>) e com pequenas intensidades para os filmes de PUCO50MCC<sub>5%SiO2</sub>, PUCO50LK<sub>2,5%SiO2</sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO2</sub>. Isso pode ser devido ao fato de que, para os filmes incorporados na mistura reacional têm-se uma concentração de NPs relativamente pequena, em comparação da presença de demais funcionalidades provenientes das matrizes, o que pode mascarar a banda do aditivo e dificultar sua detecção pelo equipamento (Corrêa; Sanfelice; Pavinatto, 2022). Ainda, para os filmes nos quais as NPs foram aplicadas logo após o espalhamento da mistura reacional na placa de vidro, não foi possível identificar as bandas referentes à estas. Isso pode indicar que, devido à baixa progressão da reação, com o material sólido ainda não formado, as NPs aplicadas migraram da superfície para o interior do filme, diferentemente dos filmes nos quais as NPs-SiO<sub>2</sub> foram aplicadas após um intervalo de tempo, indicando que nestes, as NPs migraram em pequena quantidade para o interior do material, ou não migraram. Para o filme PUCO50MCC<sub>Aer10%@24h</sub> (**Figura 13**), com a aplicação das NPs após 24h, também não foi identificada a banda em  $1096\text{ cm}^{-1}$ , característica das NPs-SiO<sub>2</sub> (**Figura 11**), indicando também a migração destas para o interior do filme, devido ao maior tempo necessário para a reação

acontecer, dada a menor reatividade da MCC, em função dos domínios cristalinos menos acessíveis (Porto, 2021), e justificando a escolha de também um intervalo para aplicação de também 30h para esta matriz.

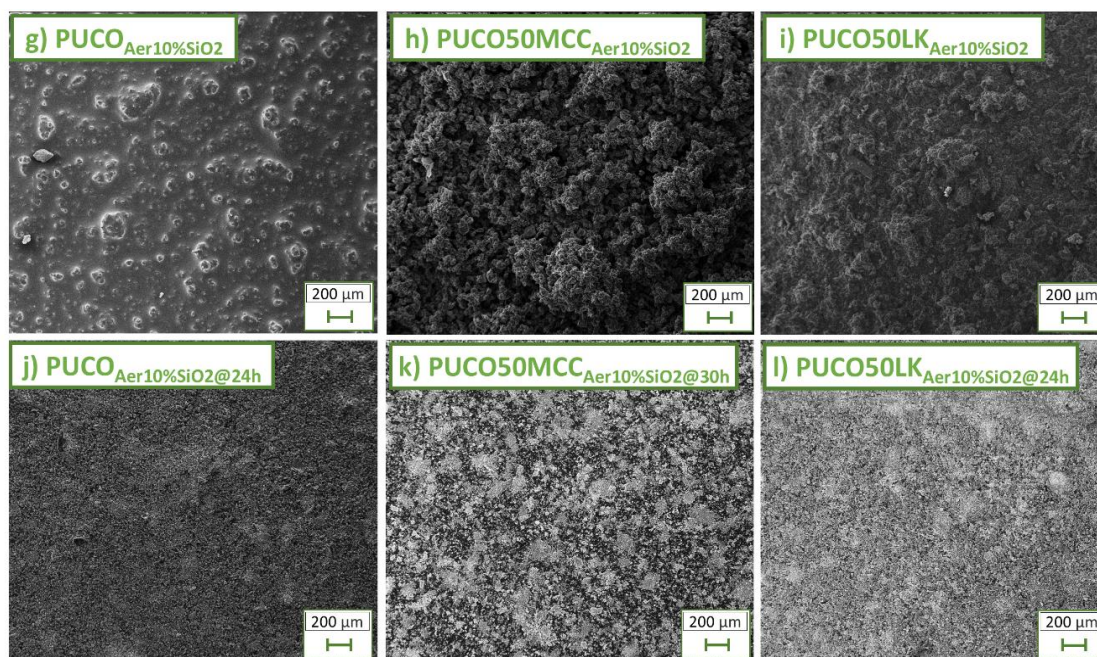
## 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise dos filmes PUs controles e aditivados, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) visou avaliar a morfologia da superfície e da superfície fraturada dos filmes, assim como avaliar semi-quantitativamente da composição do material através do EDS, principalmente a presença de Si, oriundo de NPs-SiO<sub>2</sub>. Na **Figura 15** são apresentadas micrografias dos filmes controle, dos filmes aditivados com 5% de NPs através da adição na mistura reacional e dos filmes aditivados com 10% de NPs com uso do aerógrafo, com ou sem intervalo de tempo para a deposição. Os demais filmes (aditivados com 2,5% de NPs-SiO<sub>2</sub> pela adição na mistura reacional e nos quais as NPs foram depositadas com uso do aerógrafo, logo após espalhamento da mistura reacional na placa de vidro, com concentração de 5%, e após 24h, com concentração de 10%, não mostrados) apresentaram características semelhantes aos aqui apresentados

**Figura 15.** Micrografias das superfícies dos filmes do tipo PUs bio-baseados (15 kV, magnetização 100x)







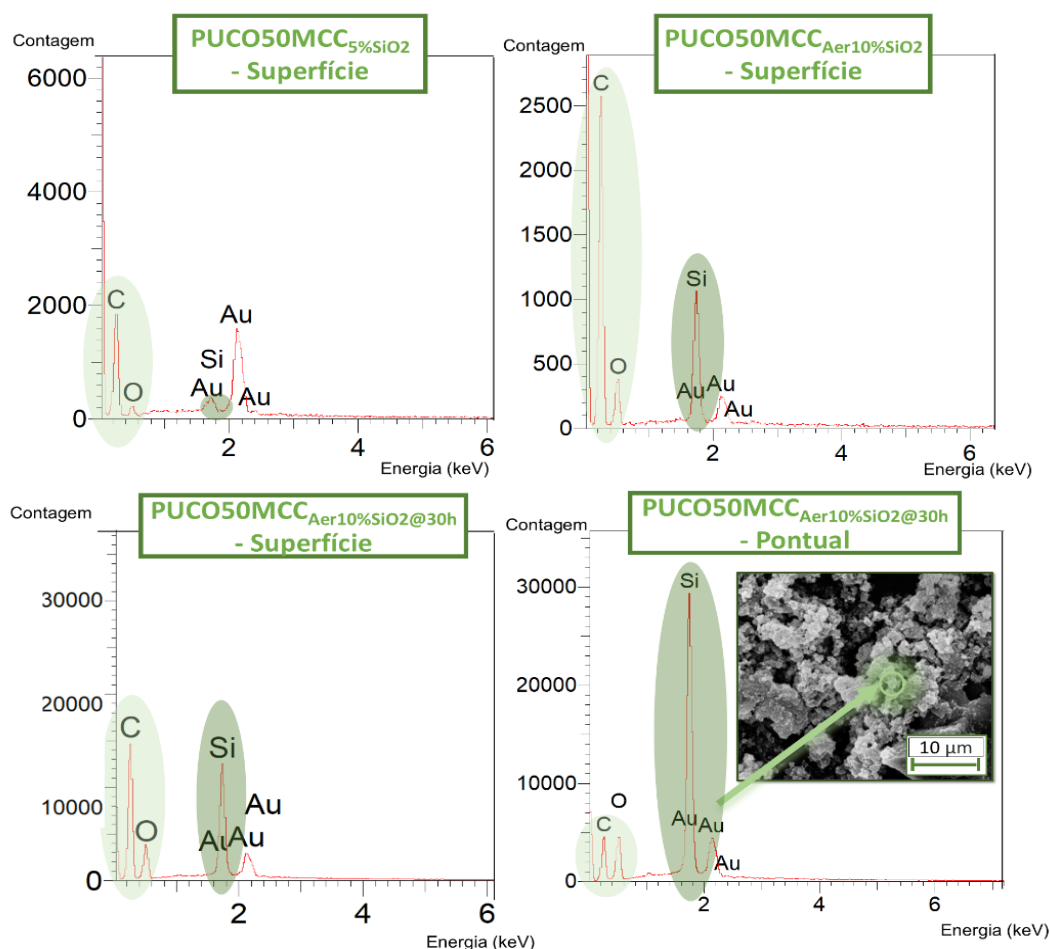
Fonte: Autoria própria

A **Figura 15** mostra que, de modo geral, os filmes controle (PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK) e aditivados através da adição de NPs-SiO<sub>2</sub> na mistura reacional (PUCO<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>) apresentaram superfície com boa homogeneidade na escala observada, com baixa rugosidade e poucas deformações, enquanto os filmes aditivados com uso do aerógrafo (PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub> e PUCO50LK<sub>Aer%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>Aer%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>) apresentaram alta rugosidade e deformações na superfície onde as NPs-SiO<sub>2</sub> foram depositadas. Para os filmes nos quais as NPs foram depositadas com uso do aerógrafo, logo após espalhamento da mistura reacional na placa de vidro, são verificadas deformações de maiores dimensões, possivelmente causadas pela perturbação da superfície ainda fluida, consequente do jato aplicado a partir do aerógrafo. Já para aqueles nos quais a deposição foi realizada após um intervalo de tempo (24h ou 30h), as deformações observadas apresentaram menores dimensões, o que pode estar ainda relacionado a uma deformação da superfície em pequena escala, que pode também se decorrente da formação de aglomerados de NPs depositadas sobre a superfície parcialmente solidificada.

Embora EDS seja uma análise que não forneça parâmetros quantitativos sobre as concentrações de cada elemento, para uma mesma matriz foi possível obter informações acerca da composição do material através da comparação da intensidade

relativa dos picos de interesse (como silício, no caso), com as demais (Xavier, 2022), levando em conta que a área analisada pode não ser representativa do material como um todo. A **Figura 16** apresenta os gráficos de EDS para os filmes de PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>. Para esta última amostra é apresentado também um EDS pontual realizado em uma deformação na superfície, também indicada na figura.

**Figura 16.** Gráficos de EDS da superfície de PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub> e EDS da superfície e pontual de PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>



Fonte: Autoria própria

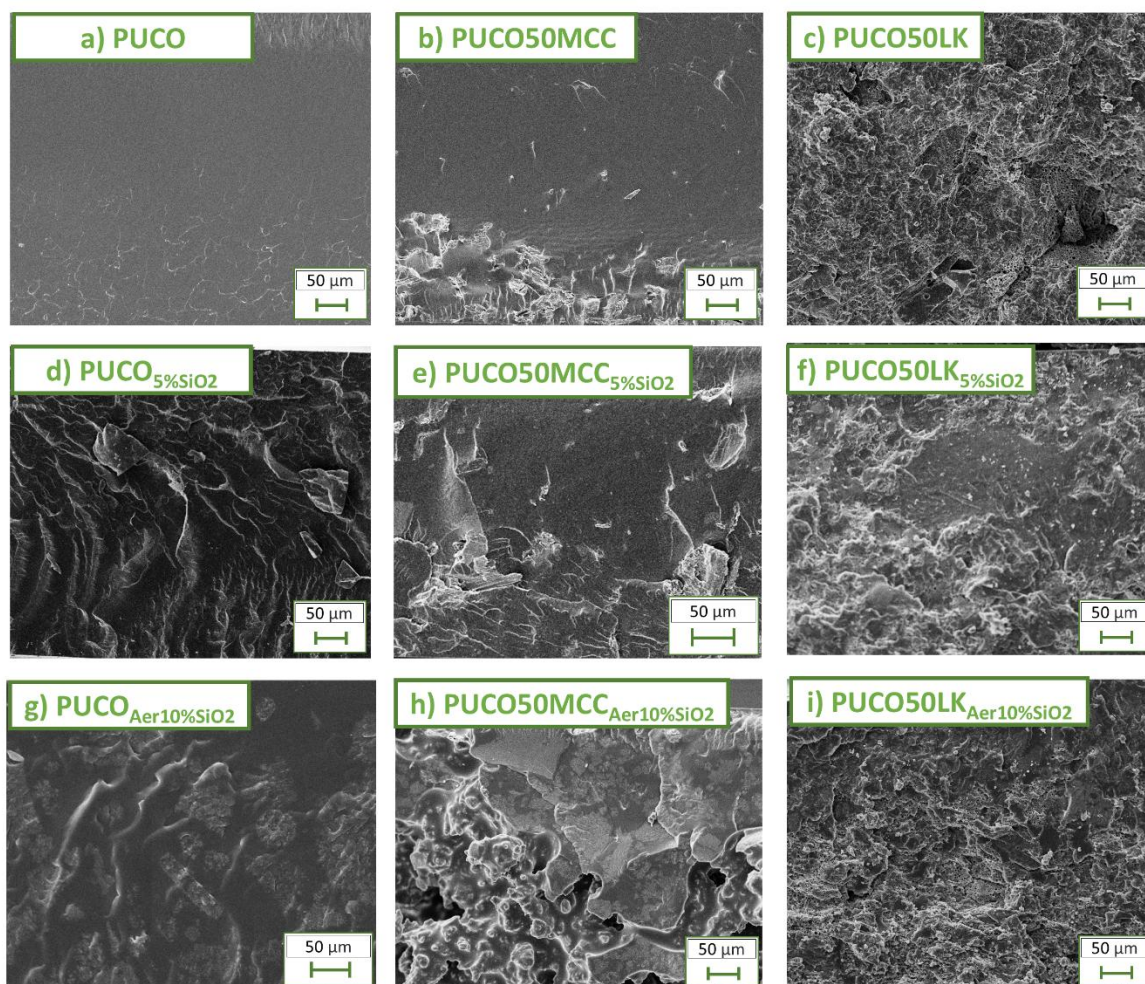
Comparando os picos destacados para carbono (C) e silício (Si), o EDS da superfície dos filmes, **Figura 16** nota-se um aumento da concentração de Si do filme PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, para PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, e um aumento ainda mais significativo para o de PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub> em comparação aos outros dois filmes, sugerindo que este apresenta uma alta concentração de Si na superfície. Isso colabora com a ideia de que a aplicação das NPs com o aerógrafo faz com que o material depositado se concentre majoritariamente na superfície, e que o aumento do

intervalo para a deposição fez com que a migração destas para o interior do filme fosse reduzida. Além disso, o EDS pontual para o filme com aplicação do jato de suspensão de NPs no intervalo de 30h, sugeriu uma concentração muito alta de Si, indicando que as deformidades poderiam corresponder a aglomerados de NPs.

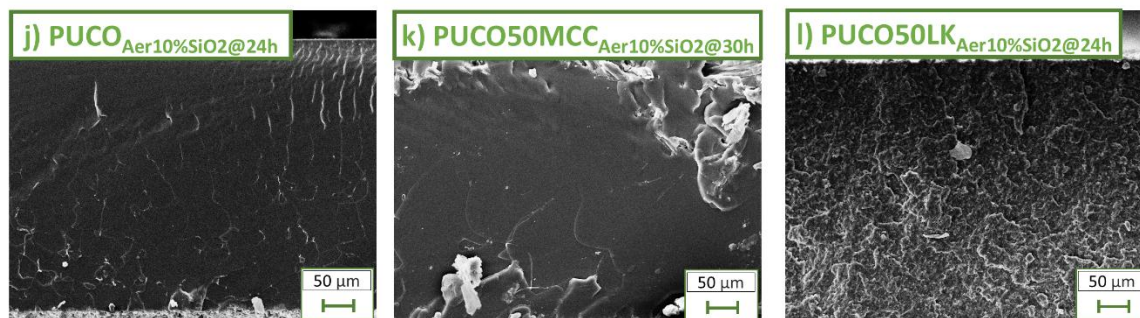
Os EDSs dos demais filmes (não mostrados) apresentaram o mesmo comportamento dos aqui mostrados.

As micrografias das superfícies fraturadas dos mesmos filmes da **Figura 15** são apresentadas na **Figura 17**.

**Figura 17.** Micrografias das superfícies fraturadas dos filmes







Fonte: Autoria própria

Comparando as superfícies fraturadas dos três filmes controle (**Figura 17**), PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK, verifica-se respectivamente o aumento da irregularidade do relevo da superfície fraturada do filme de PUCO para o filme formado simultaneamente a síntese em que MCC foi usado como polioli, e destes para o filme em que LK foi usado como polioli. Tais aspectos podem ser decorrentes das diferenças na estrutura química das PUs que constituem os filmes, mas podem também inserir as consequências das condições criogênicas a que foram submetidos antes da fratura, considerando que os filmes devem ter diferentes coeficientes de expansão térmica. O aumento da irregularidade é novamente observado quando se compara o filme controle de uma matriz com o respectivo filme aditivado com 5% de NPs-SiO<sub>2</sub> incorporados na mistura reacional (PUCO<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>) e com o filme aditivado pela deposição de 10% NPs-SiO<sub>2</sub> com o aerógrafo logo após espalhamento da mistura reacional na placa de vidro (PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>). Contudo, para os filmes nos quais as NPs-SiO<sub>2</sub> foram depositadas após um intervalo (24h ou 30h), vê-se relevos das superfícies fraturadas semelhantes aos encontrados para os filmes controle.

O aumento na deformidade do relevo da superfície fraturada pode estar associado à maior rigidez dos materiais formados, refletindo mudanças nos mecanismos de ruptura dos materiais durante a criofratura. Materiais mais rígidos tendem a fraturar de forma dúctil, ou seja, sofre uma maior deformação da região plástica na qual podem ser formados estes relevos heterogêneos das superfícies fraturadas (**Figura 17**) (Porto, 2021; Cassales, 2019) Isso se reflete nos materiais uma vez que é esperado que os filmes PUCO50MCC e PUCO50LK apresentem maior rigidez em comparação ao filme PUCO, devido ao aumento da complexidade estrutural quando estruturas típicas de MCC ou LK fazem parte da estrutura química



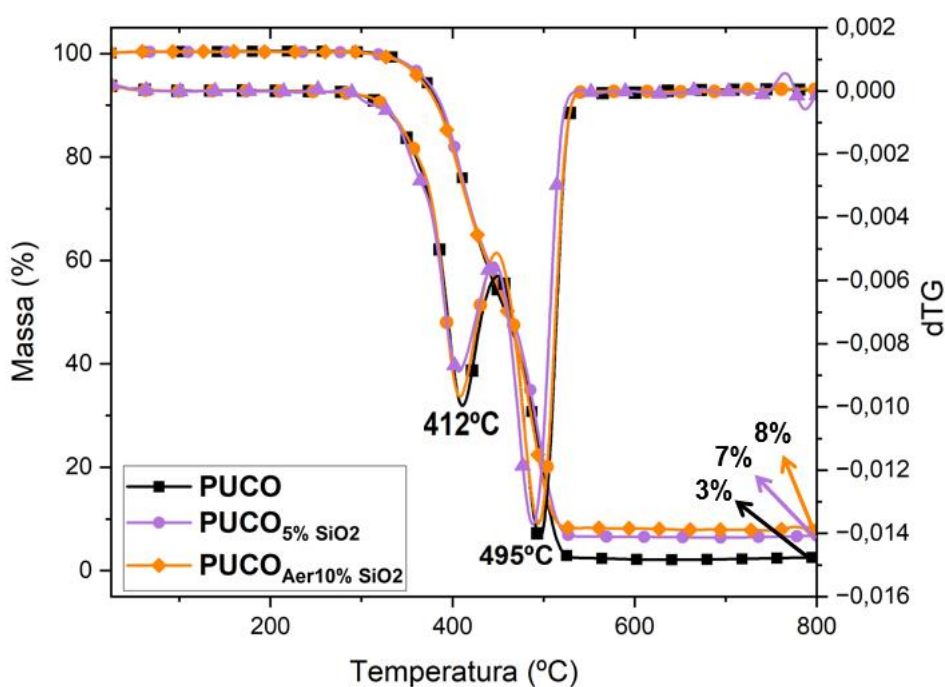
da macromolécula que constitui o filme (Porto, 2021; Cassales, 2019). De forma análoga, a maior irregularidade das superfícies criofraturadas com a adição das NPs-SiO<sub>2</sub> também pode ser atribuído ao aumento da rigidez do material e a mudança nos mecanismos de ruptura durante a criofatura, também decorrente da interação das estruturas dos PUs com as NPs.

### 4.3 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com o objetivo de avaliar os perfis de decomposição térmica dos materiais formados. Por meio dessa técnica, obtém-se um gráfico de variação da massa em função da temperatura, bem como sua primeira derivada (dTG), os quais permitem, em uma análise conjunta, compreender os eventos de perda de massa decorrentes de decomposição térmica.

Todos os filmes apresentaram perfis de decomposição térmica similares e, por isso, para cada matriz são apresentados os resultados de apenas três filmes. A **Figura 18** apresenta as curvas TGA e dTG para os filmes do tipo PUCO controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>.

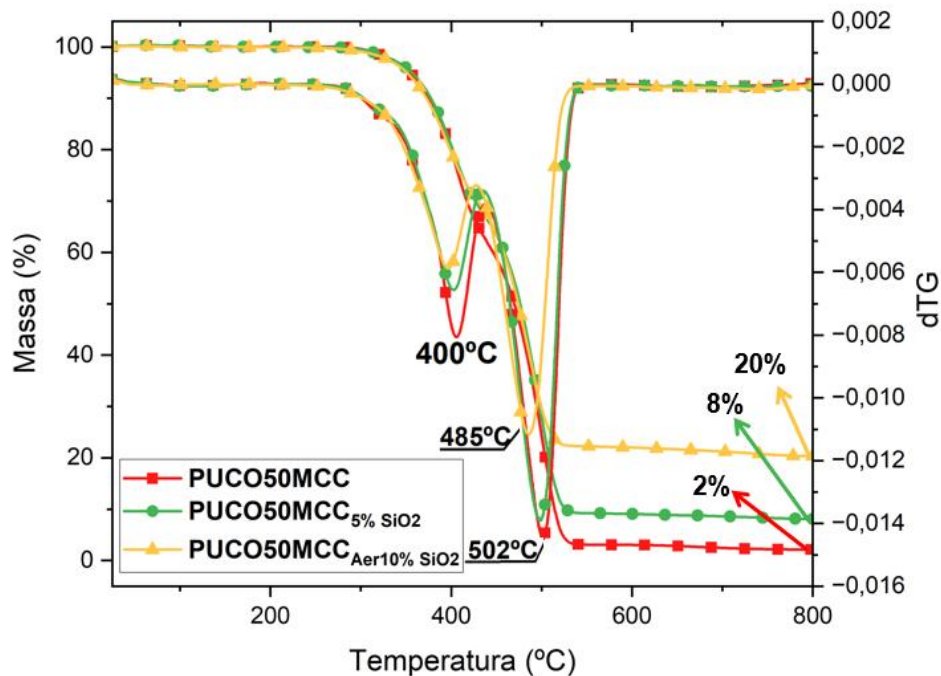
**Figura 18.** Curvas de TGA e dTG para os filmes PUCO controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub> (fluxo de N<sub>2</sub>, vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria

A **Figura 19** apresenta as curvas obtidas para os filmes de PUCO50MCC.

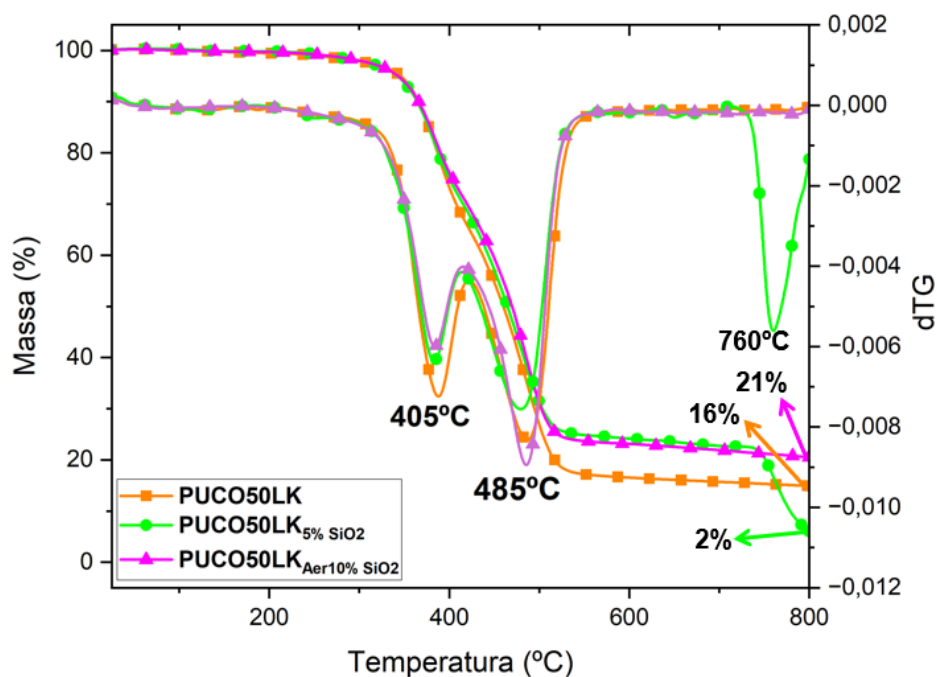
**Figura 19.** Curvas TGA e dTG dos filmes de PUCO50MCC controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub> (fluxo de N<sub>2</sub>, vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria

A **Figura 20** apresenta as curvas obtidas para os filmes PUCO50LK.

**Figura 20.** Curvas de TGA e dTG dos filmes de PUCO50LK controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub> (fluxo de N<sub>2</sub>, vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>)



Fonte: Autoria própria

Os perfis observados nas curvas mostradas nas **Figuras 18 a 20** apresentam semelhanças. Foram observadas massas residuais de cerca de 2 a 21%, sendo os maiores valores observados para os filmes de PUCO50LK. Isso se deve ao fato de que os PUs contendo estruturas típicas de LK apresentam anéis aromáticos que podem se decompor originando compostos de carbono sólido em atmosfera inerte (Cassales, 2019). Ademais, vê-se também que a adição de NPs-SiO<sub>2</sub> aumentou proporcionalmente a massa residual gerada. Isso porque a sílica é formada por uma rede de ligações covalentes entre Si e O, fazendo com que se tenha uma alta estabilidade térmica, e com isso, não é decomposta durante a análise termogravimétrica nesta faixa de temperatura, e a massa adicionada aos filmes continua na forma de resíduo não decomposto ao final da análise (Meera *et al.*, 2014).

Nas curvas de TGA e dTG para os filmes do tipo PUCO (**Figura 18**) e para os filmes do tipo PUCO50MCC (**Figura 19**) e PUCO50LK (**Figura 20**), dois eventos de perda de massa são observados. O primeiro evento de perda de massa, para os filmes do tipo PUCO entre aproximadamente 275 e 445 °C (temperatura de perda,  $T_p = \sim 412$  °C), para os filmes do tipo PUCO50MCC entre 260 a 430 °C ( $T_p = \sim 400$  °C) e PUCO50LK entre 270 a 415°C ( $T_p = 405$  °C), podem ser relacionados à quebra das ligações uretânicas e de segmentos flexíveis presentes na cadeia poliuretânica oriundos do CO (Corcuera *et al.*, 2010; Porto, 2021; Cassales, 2019).

O segundo evento de perda de massa foi observado nas faixas de temperatura entre 450 e 530 °C ( $T_p = \sim 490$  °C) para os filmes de PUCO (**Figura 18**), entre 435 a 535 °C ( $T_p = \sim 485$  a 502 °C) para os que levam MCC como poliol (**Figura 19**), e entre 413 a 570 °C ( $T_p = 485$  °C) para o filme com LK (**Figura 20**). Este evento pode ser relacionado à decomposição de estruturas típicas de MCC (Porto, 2021) e dos anéis aromáticos da LK (Tavares *et al.*, 2016; Cassales, 2019), assim como de segmentos rígidos do HDI.

A **Tabela 3** apresenta os dados obtidos para os filmes analisados através das curvas TGA e dTG.

**Tabela 3.** Temperaturas e perdas de massas observadas para os filmes analisados em fluxo de N<sub>2</sub>, vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> e razão de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>

Filme	Evento 1			Evento 2		Resíduo (800 °C) massa (%)
	T <sub>onset</sub> (°C)	T <sub>P</sub> (°C)	Perda de massa (%)	T <sub>P</sub> (°C)	Perda de massa (%)	
<b>PUCO</b>	362	411	44	496	52	2,5
<b>PUCO<sub>2,5%SiO2</sub></b>	370	405	43	493	51	4,7
<b>PUCO<sub>5%SiO2</sub></b>	374	409	42	495	51	6,7
<b>PUCO<sub>Aer5%SiO2</sub></b>	370	408	43	488	49	7,6
<b>PUCO<sub>Aer10%SiO2</sub></b>	369	407	43	490	48	8,4
<b>PUCO50MCC</b>	341	406	36	502	59	2,1
<b>PUCO50MCC<sub>2,5%SiO2</sub></b>	343	400	35	495	59	2,5
<b>PUCO50MCC<sub>5%SiO2</sub></b>	351	404	33	502	58	8,0
<b>PUCO50MCC<sub>Aer5%SiO2</sub></b>	350	395	35	490	57	5,8
<b>PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2</sub></b>	354	396	30	485	48	20,1
<b>PUCO50LK</b>	328	387	31	488	52	14,9
<b>PUCO50LK<sub>2,5%SiO2</sub></b>	346	383	33	482	48	16,2
<b>**PUCO50LK<sub>5%SiO2</sub></b>	340	383	30	480	45	5,8
<b>PUCO50LK<sub>Aer5%SiO2</sub></b>	342	383	29	483	48	19,3
<b>PUCO50LK<sub>Aer10%SiO2</sub></b>	342	383	29	482	47	20,5

\*\* Apresentou um terceiro evento de perda de massa não indicado na tabela (T<sub>P</sub> = 760 °C)

T<sub>onset</sub>: temperatura de início de decomposição térmica

T<sub>P</sub>: temperatura em que ocorre taxa máxima de perda de massa para o respectivo evento

A **Tabela 3** mostra que as perdas de massa para os filmes constituídos por PUs com estruturas típicas de MCC ou LK são menores no primeiro evento e maiores no segundo. Isso pode ser relacionado ao fato de que, como já apresentado, as

decomposições de estruturas típicas da MCC e da LK ocorrem em temperaturas superiores à do primeiro evento, sendo então majoritariamente decompostas no segundo.

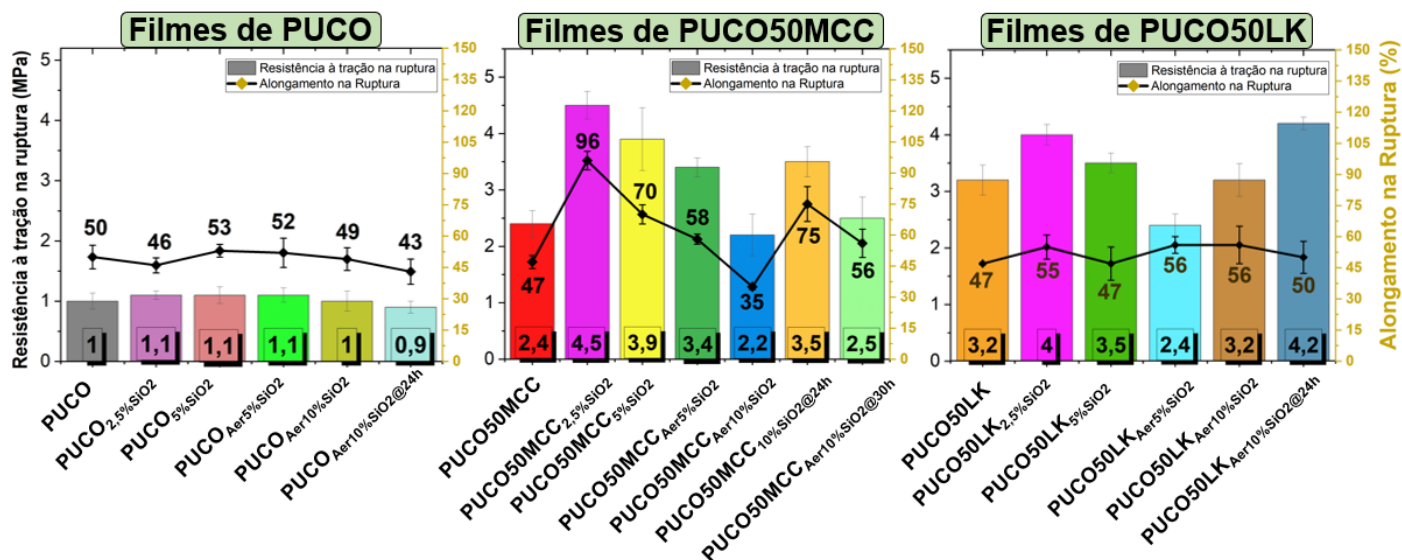
A temperatura que marca o início da decomposição térmica ( $T_{\text{onset}}$ ) diminuiu em comparação da matriz de PUCO para as matrizes de PUCO50MCC e PUCO50LK (**Tabela 3**). No entanto, a adição de NPs-SiO<sub>2</sub> gerou um aumento desta temperatura para todos os filmes, possivelmente devido interações em nível molecular que deslocam para temperaturas um pouco mais altas o início da quebra de ligações.

Verifica-se que houve uma exceção de comportamento da curva para o filme de PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>. Diferente dos demais filmes, este apresentou um evento de perda de massa adicional com  $T_p$  em 760 °C. Anéis aromáticos típicos de lignina poderiam se decompor em altas temperaturas, com alguma perda de massa gerada por produtos voláteis. No entanto, a intensidade do pico, e a não presença dele nas outras duas curvas, sugerem que outros fatores podem ter levado a perda de massa, incluindo arraste de material do porta-amostra, o que será ainda investigado.

#### 4.4 Propriedades de Tração

Os ensaios para as propriedades de tração foram realizados a temperatura ambiente para seis corpos de prova de cada um dos filmes. Neste ensaio, o material é submetido a uma rampa de tensão (1 N.min<sup>-1</sup>, neste caso) até que rompa, e são obtidos os valores de tensão em função do alongamento. Os resultados médios obtidos para os valores de resistência à tração na ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (%) são apresentados na **Figura 21**.

**Figura 21.** Resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura para os filmes controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>



Fonte: Autoria própria

A **Figura 21** mostra que entre os três filmes controles, PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK, o filme de PUCO apresentou o menor valor de resistência à tração na ruptura ( $1,0 \pm 0,1$  MPa), comparado aos filmes de PUCO50MCC ( $2,4 \pm 0,25$  MPa) e PUCO50LK ( $3,2 \pm 0,26$  MPa). Como será discutido no próximo item, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) referente aos segmentos flexíveis para todas as PUs que compõe os filmes se encontra abaixo ou no intervalo que insere a temperatura ambiente, portanto, em torno de 25°C os segmentos flexíveis das PUs têm mobilidade, com destaque para os filmes PUCO, favorecendo o deslizamento dos segmentos com relação aos vizinhos, o que no limite contribui para a ruptura na tração. As estruturas típicas de MCC e LK que, além de aumentarem a massa molar média das macromoléculas formadas, por serem “macromônômeros”, são responsáveis pela presença de segmentos rígidos nas PUs, gerando aumento na resistência ao deslizamento, e à resistência à tração na ruptura (Porto, 2021; Cassales, 2019). A presença de estruturas típicas de LK gerou ainda maior resistência que o filme contendo estruturas típicas de MCC devido às estruturas aromáticas típicas da lignina (Cassales, 2019). O alongamento na ruptura foi semelhante para os três filmes controle.

A aditivação com NPs-SiO<sub>2</sub> introduziu novos aspectos, além dos mencionados previamente, ou seja, interações das NPs com os grupos funcionais presentes nas

PUs que constituem os filmes, o que depende também de as NPs estarem preponderantemente no interior dos filmes, ou nas superfícies.

Para as amostras de PUCO controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>, os valores encontrados para resistência à tração na ruptura (MPa) e alongamento na ruptura (%) (**Figura 21**) pouco foram alterados com a adição das NPs, permanecendo próximos à 1 MPa e 50%. Estes resultados indicam que a presença das NPs-SiO<sub>2</sub> praticamente não interferiu nas propriedades de tração

Para os filmes do tipo PUCO50MCC e PUCO50LK, vê-se na **Figura 21** que a adição de 2,5% (PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>) e 5% (PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>) de NPs-SiO<sub>2</sub> na mistura reacional aumentou a resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura comparativamente a seus respectivos filmes controle. Esse comportamento pode ser atribuído à dispersão das NPs entre as cadeias das macromoléculas formadas, favorecendo a interação interfacial entre NPs e as estruturas dos PUs, e possivelmente possibilitando o deslizamento das cadeias, o que aumenta a tenacidade do material (Bui *et al.*, 2020; Meera, *et al.*, 2014). Contudo, vê-se ainda na **Figura 21**, que ambos os filmes PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> exibiram valores de resistência à tração na ruptura e alongamento na ruptura ligeiramente maiores que PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>. Isso pode indicar que concentrações próximas a 5% de NPs-SiO<sub>2</sub> podem formar regiões de aglomerados de NPs, diminuindo a ação de reforço comparativamente a menores concentrações de NPs (Corrêa; Sanfelice; Pavinatto, 2022; Bui *et al.*, 2020). Ainda, embora a resistência à tração do filme controle PUCO50MCC seja menor que a do filme PUCO50LK, por exemplo, a adição de 2,5% de NPs aumentou a resistência à tração em 87,5% e o alongamento em 104% para PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> comparativamente a PUCO50MCC, enquanto que para PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>, o aumento foi de 25% para a resistência à tração e 23% para o alongamento na ruptura, respectivamente, com relação a PUCO50LK, sugerindo interações mais favoráveis das NPs com estruturas típicas de MCC, comparativamente a estruturas típicas de LK.

A análise das propriedades de tração dos filmes nos quais as NPs foram depositadas na região superficial, com uso do aerógrafo, torna-se complexa devido aos múltiplos fatores que podem levar aos resultados obtidos, como a quantidade de NPs que migra para o interior dos filmes em função dos diferentes intervalos de tempo para aplicação e a forma com que elas interagem com a matriz, o distúrbio causado pelo jato a partir do aerógrafo na estrutura dos filmes e as diferentes viscosidades das

misturas com reação em progressão, à depender da composição, na qual as NPs são depositadas, que afeta também os outros fatores citados.

Entre os filmes gerados a partir de PUs com estruturas típicas de MCC aditivados com uso do aerógrafo (**Figura 21**), o filme PUCO50MCC<sub>Aer5%SiO2</sub> apresentou valores de resistência à tração na ruptura de  $3,4 \pm 0,16$  MPa e alongamento na ruptura de  $58 \pm 4,4\%$ , superiores aos do filme controle PUCO50MCC ( $2,4 \pm 0,25$  MPa e  $47 \pm 3,1\%$ ). O filme PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2</sub>, por sua vez, apresentou resistência à tração de  $2,2 \pm 0,38$  MPa, semelhante ao do filme controle, porém com menor alongamento na ruptura ( $35 \pm 1,4\%$ ). Esses resultados podem estar associados à quantidade de NPs que migra para o interior dos filmes, agindo como reforço para o filme com 5%, e mostrando efeito contrário para o filme com 10% (Bui *et al.*, 2020), além do distúrbio causado na estrutura do material pelo jato do aerógrafo.

O filme PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2@24h</sub>, apresentou resistência à tração e alongamento na ruptura de  $3,5 \pm 0,26$  MPa e 75%, maiores que do filme controle PUCO50MCC ( $2,4 \pm 0,25$  MPa e 69%), possivelmente devido a menor quantidade de NPs que migraram para o interior do filme, em comparação ao filme de PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2</sub> e pela maior viscosidade da mistura com reação em progressão nas quais as NPs foram depositadas, gerando novamente um efeito de reforço. O filme PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO2@30h</sub> apresentou resistência à tração e alongamento na ruptura de  $2,5 \pm 0,7$  MPa e 63%, semelhantes ao seu filme controle, sendo um indicativo de que neste caso as NPs pouco migraram para o interior do filme, assim como visto na através das análises de FTIR, MEV e EDS (**Itens 4.1 e 4.2**).

Para os filmes gerados a partir de PUs com estruturas típicas de LK, aditivados com aerógrafo, o filme PUCO50LK<sub>Aer5%SiO2</sub> apresentou valor de resistência à tração na ruptura de  $2,4 \pm 0,27$  MPa, menor que a resistência do filme controle PUCO50LK ( $3,2 \pm 0,26$  MPa), e o filme PUCO50LK<sub>Aer10%SiO2</sub> apresentou resistência igual ao do filme controle. Ainda, o comportamento observado é semelhante ao discutido para os filmes de PUCO50MCC, porém com uma diminuição na resistência à tração na ruptura para o filme com 5% (PUCO50LK<sub>Aer5%SiO2</sub>), possivelmente devido por alterações na estrutura do material causadas pelo uso do aerógrafo.

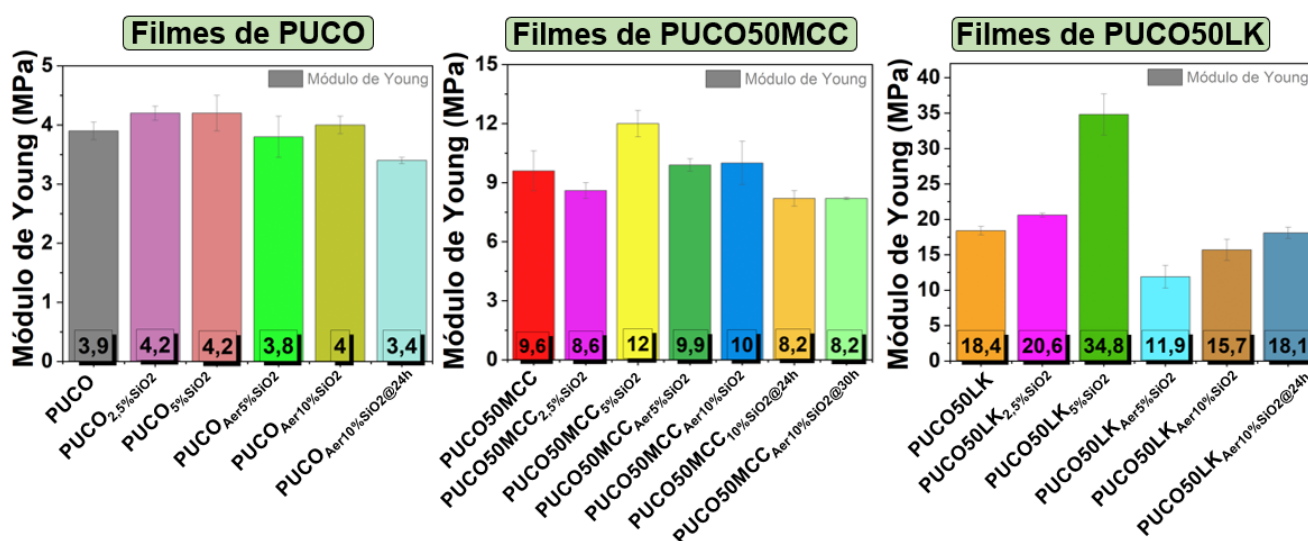
Por fim, para o filme de PUCO50LK<sub>Aer10%SiO2@24h</sub>, verifica-se uma resistência à tração de  $4,2 \pm 0,1$  MPa maior que o filme controle e também maior, mas ainda próxima, do filme de PUCO50LK<sub>2,5%SiO2</sub>. Este resultado, embora inesperado, pode ter



acontecido devido ainda a migração de uma pequena quantidade de NPs-SiO<sub>2</sub> para o interior do filme, mesmo com o intervalo para aplicação, sem a alteração da homogeneidade da espessura do material pelo fluxo de ar do aerógrafo, gerando uma melhora na propriedade de tração. Em geral, os valores de alongamento na ruptura dos filmes com LK foram menos afetados pelas NPs, sugerindo que a presença da lignina contribuiu para preservar a flexibilidade estrutural, mesmo com alterações na resistência à tração, enquanto para os filmes com MCC, vê-se os valores do alongamento na ruptura dos filmes foi proporcional à resistência à tração.

A **Figura 22** apresenta os resultados para o módulo de Young dos filmes, os quais foram obtidos através do coeficiente angular da área inicial das curvas de tensão vs alongamento. Destaca-se que diferente dos gráficos da **Figura 21**, os gráficos da **Figura 22** apresentam diferentes escalas para cada matriz.

**Figura 22.** Gráficos para os resultados obtidos dos módulos de Young dos filmes



Fonte: Autoria própria

Para o módulo de Young dos filmes controle, apresentados na (**Figura 22**) vê-se que o filme de PUCO apresentou  $3,9 \pm 0,15$  MPa, o filme de PUCO50MCC  $9,6 \pm 0,9$  MPa e o filme de PUCO50LK  $18,4 \pm 0,6$  MPa. Além destes dados seguirem a mesma correlação para a resistência à tração, já apresentada (**Figura 21**), a explicação é também relacionada à presença das estruturas típicas de MCC e LK.

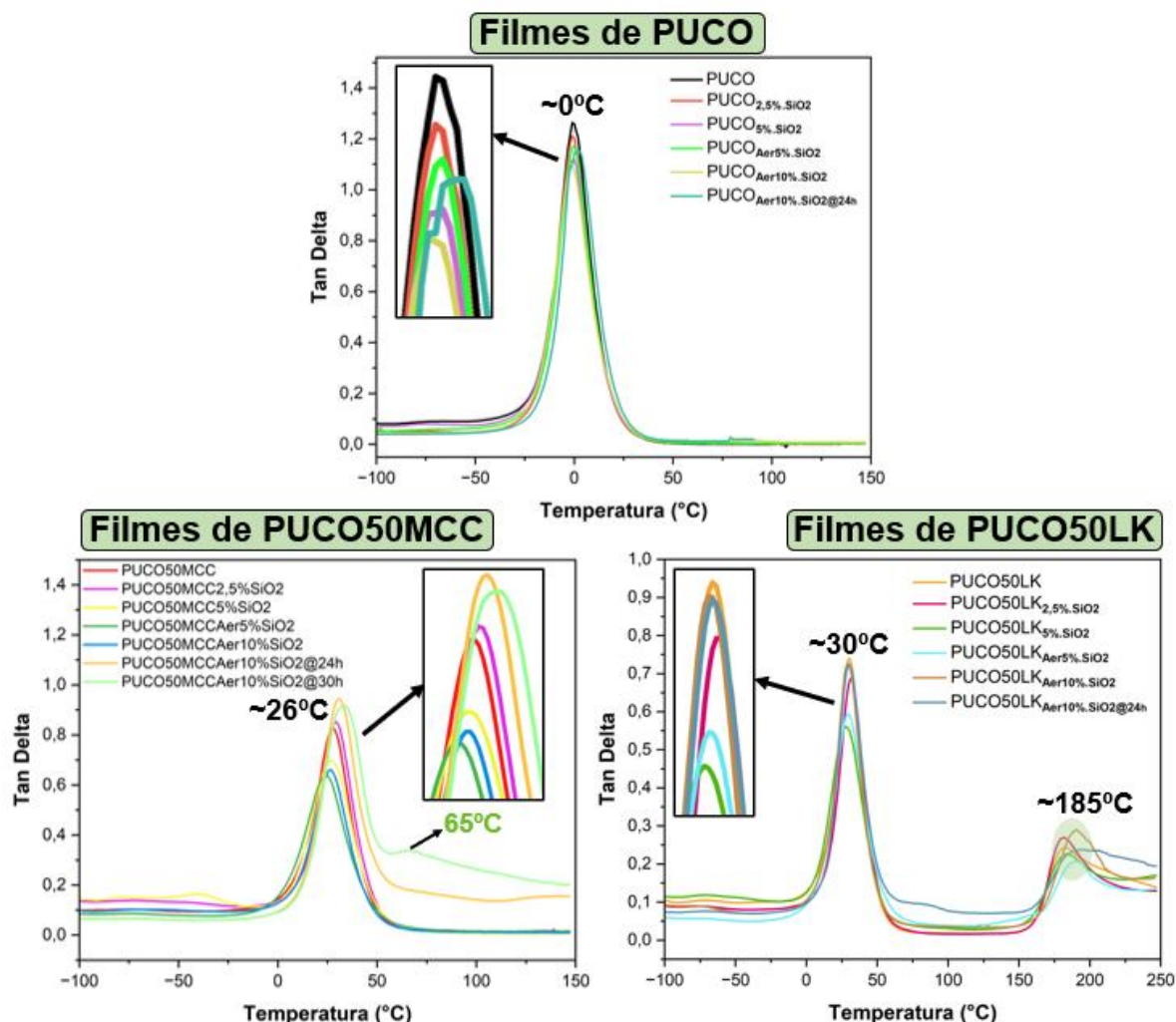
Comparando-se os filmes controle e aditivados (**Figura 22**), observa-se que a adição das NPs-SiO<sub>2</sub> causou alterações menos pronunciadas nesse parâmetro em comparação à resistência à tração. Isso indica que a composição da matriz e as NPs

influenciam mais fortemente a capacidade dos filmes de resistirem à ruptura, enquanto o módulo, relacionado à resistência ao alongamento na região elástica, foi mais sensível à composição da matriz. Para os filmes do tipo PUCO controle e aditivados, vê-se novamente que a adição de NPs-SiO<sub>2</sub> pouco alterou o módulo dos materiais. Para as matrizes de PUCO50MCC e PUCO50LK, os filmes aditivados com 5% de NPs adicionadas na mistura reacional apresentaram os maiores valores de módulo para os materiais, indicando uma maior rigidez, possivelmente devido à correlação de que, com uma maior massa de NPs interagindo com a matriz, esta pode transferir a energia recebida durante o início da tração para as partículas, aumentando a rigidez inicial do material, mesmo que apresentando uma resistência à tração menor que com 2,5% de NPs (Fu, 2008). O filme de PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub>, embora tenha apresentado a maior resistência à tração na ruptura (**Figura 21**), apresentou módulo  $8,6 \pm 0,6$  MPa, ligeiramente menor que o controle PUCO50MCC, que apresentou módulo de  $9,3 \pm 1,0$  MPa. Contrariamente, o filme de PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> apresentou módulo de  $20,6 \pm 0,27$  MPa, maior que o seu controle. O aumento mais expressivo verificado para o filme de PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, com valor de módulo de  $34,8 \pm 2,9$  MPa, em relação aos demais, pode ser correlacionada a ação sinérgica entre o efeito de enrijecimento causado pelos anéis aromáticos na estrutura química da macromolécula de lignina e o reforço fornecido pelas NPs-SiO<sub>2</sub>.

#### 4.5 Análise Dinâmico-Mecânica

As propriedades viscoelásticas dos filmes do tipo PUs, controle e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>, foram avaliadas através da análise dinâmico-mecânica (DMA), obtendo-se os parâmetros de módulo de armazenamento ( $E'$ ), módulo de perda ( $E''$ ) e de Tan Delta ( $\delta$ ) ( $\text{Tan-}\delta = E''/E'$ ), também conhecido como atrito interno ou amortecimento mecânico. Destaca-se que as análises foram realizadas na faixa de -100 a 150 °C para os filmes de PUCO e PUCO50MCC, e -100 à 250 °C para os filmes de PUCO50LK devido à estudos prévios realizados que mostraram um evento adicional em temperatura superior à 150 °C para filmes formados por PUs com LK como polioli. A **Figura 23** apresenta as curvas de Tan  $\delta$  em função da temperatura para as três matrizes, controle e aditivadas.

**Figura 23.** Curvas de Tan- $\delta$  vs temperatura para os filmes PUs controle e aditivado



Fonte: Autoria própria

Verifica-se na **Figura 23** que os filmes de PUCO apresentam apenas um pico, com temperatura que pode ser atribuída a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de aproximadamente 0 °C, abaixo da temperatura ambiente (25 °C). Todos os filmes compósitos apresentaram larguras similares, e picos Tan  $\delta$  menos intensos que o filme controle, sugerindo que durante a transição vítrea, na presença de NPs ocorreu menor dissipação e maior armazenamento de energia. Para os filmes do tipo PUCO50MCC (**Figura 23**), observa-se também, de modo geral, apenas um pico, com temperatura de  $T_g$  de aproximadamente 26 °C, ou seja, próximo à temperatura ambiente. Observa-se que alguns picos são mais largos que o do filme controle, indicando um intervalo de temperatura mais amplo para a transição vítrea, devido interações com as NPs. Isso pode estar relacionado à forma com que as NPs-SiO<sub>2</sub> interagem com a matriz do polímero com MCC, formando segmentos mais rígidos e outros mais flexíveis. Para o filme PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>, verifica-se um pequeno

pico em 65 °C, possivelmente proveniente de regiões mais rígidas próximas à superfície na qual foram depositadas as NPs, devido a uma pequena migração das mesmas e acúmulo nesta região, fato que não havia sido evidenciado em análises anteriores. Além disso, com o pico da Tg localizado próximo à temperatura ambiente, na qual são realizados os ensaios mecânicos, observa-se que a intensidade do pico segue a mesma tendência dos resultados obtidos para os módulos de Young (**Figura 23**). Ou seja, filmes com menor módulo de Young apresentaram maiores intensidades dos picos de Tg, uma vez que a intensidade do pico é inversamente proporcional ao módulo de armazenamento ( $E'$ ), refletindo maior capacidade de dissipação de energia e maior mobilidade segmentar na região de transição vítrea, característico de filmes com menor rigidez.

Por sua vez, para os filmes de PUCO50LK (**Figura 23**), dois picos são observados, sendo um de maior intensidade em aproximadamente 30 °C, atribuído à relaxação de segmentos flexíveis, e um pico em aproximadamente 185 °C, com baixa intensidade, indicando uma relaxação de uma menor quantidade de segmentos rígidos presentes em regiões não-cristalinas, caso os filmes apresentem cristalinidade, das macromoléculas formadas. Isso indica que, para as três matrizes, os segmentos rígidos estão majoritariamente localizados nas regiões cristalinas (se presentes) das macromoléculas, e apenas para os filmes de LK, têm-se uma pequena quantidade em regiões não cristalinas (Misha; Maiti, 2011, Porto, 2021; Cassales, 2019). A intensidade dos picos da primeira Tg, próximos à temperatura ambiente, seguem também a mesma correlação com o módulo de Young (**Figura 22**) discutida para os filmes de PUCO50MCC.

De modo geral, os filmes de PUCO apresentam temperatura de Tg inferior aos filmes formados a partir de PUs contendo estruturas típicas de MCC e LK. Esse comportamento é esperado pois nos segmentos introduzidos pelo triglicerídeo do ácido ricinoleico, componente majoritário de CO, a rotação em torno de ligações simples é favorecida, requisitando menos energia para ocorrerem, comparativamente aos PUCO50MCC e PUCO50LK (Porto, 2021; Cassales, 2019).

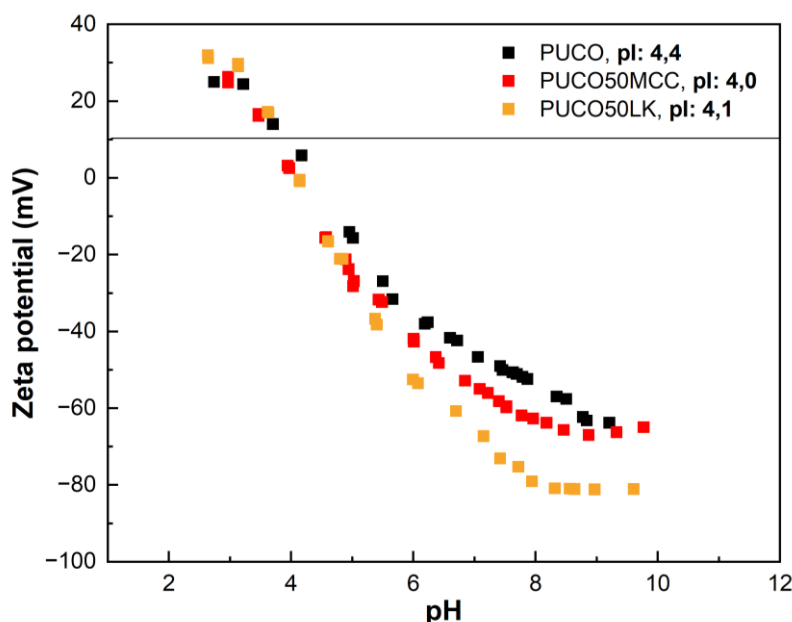
#### 4.6 Potencial Zeta de Superfície

O potencial Zeta ( $\zeta$ ) pode ser entendido como o potencial criado entre a superfície do sólido, como um filme neste estudo, e a interface móvel (líquido), dada

às interações das moléculas da superfície com as do líquido. Mede-se o potencial do plano de cisalhamento da dupla camada elétrica na interface do material com o líquido (Luxbacher, 2014). Exemplos de mecanismos que geram este potencial envolvem a protonação de grupos funcionais básicos, a dissociação de grupos ácido do material sólido, ou a adsorção de íons da solução ( $\text{H}_3\text{O}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) na superfície não carregada do sólido (Luxbacher, 2014; Kolska *et al.*, 2013).

A **Figura 24** apresenta o gráfico de potencial  $\zeta$  em função do pH (ajustado em solução de 0,001 mol/L KCl) obtido respectivamente para os filmes controles PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK assim como os respectivos pontos isoelétricos (pI) de cada amostra.

**Figura 24.** Curvas de potencial  $\zeta$  em função do pH para os três filmes controle

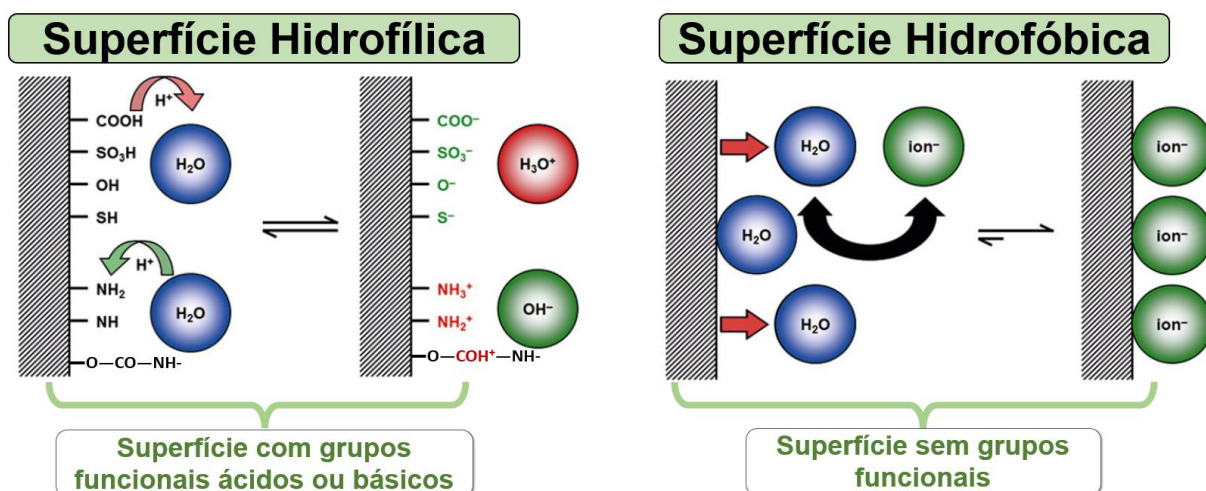


Fonte: Autoria própria

A **Figura 24 mostra** que na região ácida, anterior ao ponto isoelétrico ( $\cong$  pH 2 a 4), têm-se a presença de cargas positivas na superfície do material, de valor próximo para os três filmes. Estudos prévios (Porto, 2023) mostraram que PUs semelhantes aos aqui obtidos apresentaram superfícies com comportamento anfifílico à levemente hidrofóbicos, ou seja, implicando uma pequena proporção de grupos uretanos polares na superfície do material. Isso pode ser um indicativo de que o material apresenta superfície predominantemente neutra em termos de funcionalidade, e a maior parte das contribuições para o potencial  $\zeta$ , em especial para os filmes controles, seja

proveniente da adsorção de íons da solução na superfície do material (**Figura 25**). Sendo assim, o sinal positivo do potencial observado para a região de  $\text{pH} \cong \text{pH } 2$  a 4 seria majoritariamente proveniente da adsorção de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  na superfície dos PUs. Contudo, pode-se ter ainda uma contribuição da carga positiva gerada pela protonação do oxigênio da carbonila, da fração de grupos uretanos ( $-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-$ ) polares da superfície, em  $\text{pH} < 3$  (Porto, 2023), **Figura 25**, contribuindo para a formação do platô também em  $\text{pH} < 3$  (**Figura 24**), como um indicativo da saturação da superfície com as cargas positivas. Ainda, os materiais apresentaram pl's semelhantes e próximos à  $\text{pH } 4$ . Isto é também o indicativo de uma superfície com caráter entre anfifílico à hidrofóbico, já que nesta faixa de  $\text{pH}$ , têm-se o equilíbrio entre as cargas positivas ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e negativas ( $\text{OH}^-$ ) provenientes da fase líquida (Luxbacher, 2014). O pl na região de  $\text{pH } 4$  é observado também para outros polímeros com comportamento de superfície majoritariamente neutra, como polimetilmetacrilato e polietileno (Luxbacher, 2014). A **Figura 25** apresenta um esquema para a formação de cargas na interface sólido-líquido de superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas.

**Figura 25.** Esquema representativo para a formação de cargas na interface sólido-líquido de superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas



Fonte: Adaptado de (Anton Paar, 2025).

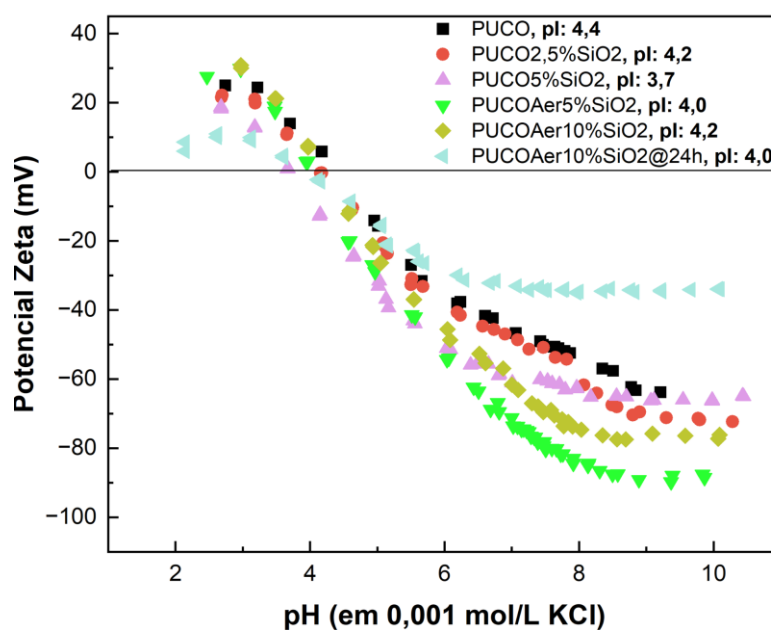
Após o pl, **Figura 24**, vê-se uma tendência de diminuição no potencial  $\zeta$  com aumento do  $\text{pH}$  para os três filmes, gerada pela adsorção de íons  $\text{OH}^-$ , provenientes da solução, na superfície dos materiais. Contudo, vê-se a seguinte ordem de magnitude dos valores de potencial  $\zeta$  para esta região:  $\text{PUCO} > \text{PUCO50MCC} > \text{PUCO50LK}$ , com valores, em aproximadamente  $\text{pH } 8$ , de  $-60 \text{ mV}$  para o PUCO,  $-70$



mV para o PUCO50MCC e -85 mV para PUCO50LK. Essa diferença na magnitude do potencial  $\zeta$ , mesmo considerando que os materiais apresentem superfícies neutras do ponto de vista de grupos ionizáveis, pode estar relacionada à maior presença de grupos polares nos filmes de MCC e LK, devido à presença de estruturas características destes, diminuindo a hidrofobicidade da superfície e aumentando a adsorção de íons  $\text{OH}^-$ , e assim, obtendo-se potenciais  $\zeta$  mais negativos. Além disso, observa-se também a formação de platôs para  $\text{pHs} > 8$ , novamente indicando a saturação da superfície com as cargas. Estes resultados poderiam ser complementados através de análises de ângulo de contato dos materiais aqui obtidos.

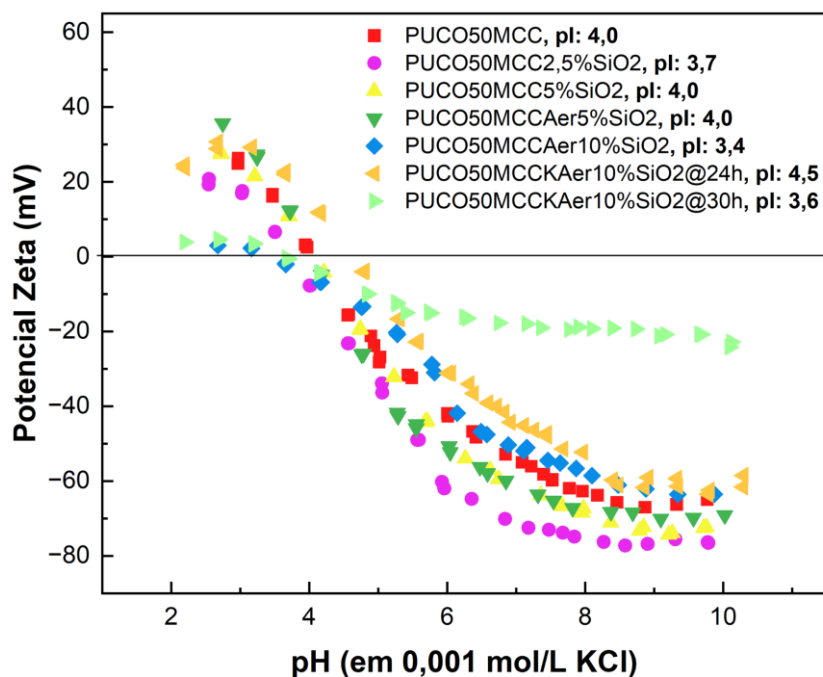
As **Figuras 26 a 28** apresentam as curvas de potencial  $\zeta$  em função do pH para os filmes controle e aditivados das matrizes de PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK, respectivamente.

**Figura 26.** Curvas de potencial  $\zeta$  em função do pH para os filmes controle e aditivados do tipo PUCO



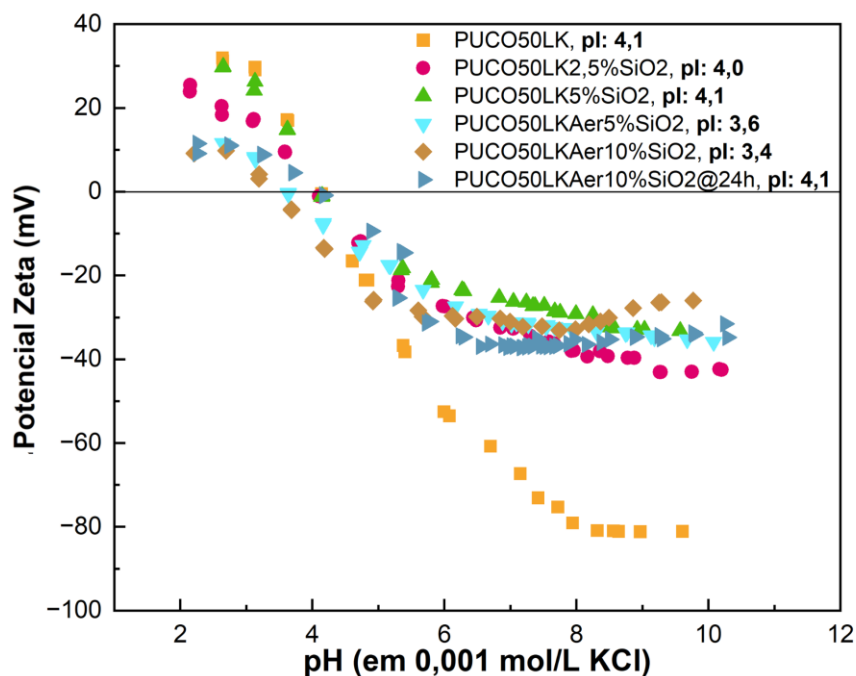
Fonte: Autoria própria

**Figura 27.** Curvas de potencial  $\zeta$  em função do pH para os filmes controle e aditivados do tipo PUCO50MCC



Fonte: Autoria própria

**Figura 28.** Curvas de potencial  $\zeta$  em função do pH para os filmes controle e aditivados do tipo PUCO50LK



Fonte: Autoria própria

Verifica-se nas **Figura 26 a 28** que os pl's dos materiais permaneceram ainda na faixa de pH 4, com pequenas variações. Este fato é indicativo de que, mesmo com a adição das NPs-SiO<sub>2</sub>, as superfícies dos filmes permaneceram majoritariamente



neutras, ou seja, que as cargas geradas, especialmente nesta faixa de pH, são predominantemente provenientes da adsorção de íons da solução na superfície do material e, o pl nesta faixa de pH é, novamente, decorrente do equilíbrio entre a adsorção de  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}_3\text{O}^+$  (Luxbacher, 2014).

Para as três matrizes (**Figura 26 a 28**), vê-se que, na faixa de pH anterior ao pl, a adição de NPs- $\text{SiO}_2$  resultou em potenciais  $\zeta$  próximos ou menos positivos em relação aos dos filmes controle. Isso pode estar relacionado ao fato de que os grupos silanóis ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) das superfícies das NPs permaneceram neutros nessa faixa de pH, além de diminuírem a adsorção de  $\text{H}_3\text{O}^+$  na superfície dos materiais. Para os filmes nos quais as NPs foram aplicadas com aerógrafo após maior intervalo de tempo ( $\text{PUCO}_{\text{Aer}10\%\text{SiO}_2@24\text{h}}$ ,  $\text{PUCO50MCC}_{\text{Aer}10\%\text{SiO}_2@30\text{h}}$  e  $\text{PUCO50LK}_{\text{Aer}10\%\text{SiO}_2@24\text{h}}$ ), isto fica ainda mais evidente, com o potencial na faixa anterior ao pl apresentando valores próximos a zero, já que as NPs na superfície, que neste caso pouco migraram para o interior dos filmes, bloqueiam fisicamente e quase que por completo, o contato entre a matriz e a fase líquida, diminuindo a adsorção de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  na superfície.

Para os filmes de PUCO e PUCO50MCC, **Figura 26 e 27**, vê-se na faixa posterior ao pl, que a adição de NPs- $\text{SiO}_2$  gerou valores de potencial  $\zeta$  semelhantes ou mais negativos para os filmes aditivados, em relação ao filme controle. Os grupos  $-\text{Si}-\text{OH}$  da superfície de sílica têm  $\text{pK}_a$  em torno de 4,5, gerando cargas negativas no intervalo mencionado, devido desprotonação dos grupos hidroxila (Nanocomposix, 2025). Para os filmes de  $\text{PUCO}_{\text{Aer}10\%\text{SiO}_2@24\text{h}}$  e  $\text{PUCO50MCC}_{\text{Aer}10\%\text{SiO}_2@30\text{h}}$ , que para ambos um platô foi atingido em potencial superior ao do respectivo filme controle. Isso pode estar relacionado à presença de aglomerados de NPs- $\text{SiO}_2$  na superfície dos materiais, como observado através de MEV (**Figura 15**), diminuindo a disponibilidade de grupos silanóis, além de bloquearem fisicamente a interface sólido-líquido dos PUs, impedindo a adsorção de  $\text{OH}^-$  (Kumar; Rajendran, 2023).

O comportamento da curva de potencial  $\zeta$  para os filmes de PUCO50LK (**Figura 28**), na faixa posterior ao pl, apresentou comportamento diferentes do obtidos para as duas outras matrizes. Neste caso, os filmes aditivados com NPs- $\text{SiO}_2$  apresentaram potenciais menos negativos ( $\cong$  de -40 mV a -20 mV) que o filme controle (-85 mV) em  $\text{pH} \geq 8$ . PUs com estruturas típicas de LK constituem tais filmes, sendo que LK possui grupos  $-\text{OH}$  dos tipos álcool e fenólico, estes últimos com maior acidez que os do tipo álcool. Adicionalmente, grupos carboxílicos podem ser gerados durante a polpação

Kraft (Gellerstedt, 2007). A desprotonação destes grupos justifica o valor de  $\cong -85$  mV a partir de pH 8, para o potencial  $\zeta$  do filme controle PUCO50LK. Nesta região de pH, somente os grupos silanóis presentes na superfície das NPs podem estar desprotonados, ou seja, as superfícies das NPs potencialmente são menos negativas que superfícies baseadas em LK. Adicionalmente, interações entre grupos dissociáveis da superfície dos filmes e das NPs podem inibir a dissociação dos mesmos. Ainda, a adição das NPs pode levar a uma reorganização da superfície dos filmes, com grupos dissociáveis se orientando preferencialmente para o interior dos filmes. Este conjunto de fatores pode ter levado ao que foi observado.

#### 4.7 Análise Antibacteriana

A análise antibacteriana dos materiais foi realizada para as bactérias gram-positiva, *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), e gram-negativa, *Escherichia coli* (*E. coli*), pelo método de contagem, já que não foi observado halo de inibição. Com isso, a eficiência antibacteriana dos materiais foi avaliada através da porcentagem de redução de células bacterianas viáveis, R(%), conforme apresentado por (Kim, *et al.*, 2013; Kim, *et al.*, 2019), no qual tem-se:

$$R(\%) = \frac{(B-C)}{B} \times 100 \quad (3)$$

onde B é a concentração de células bacterianas viáveis (UFC.mL<sup>-1</sup>) obtida para o filme que se deseja avaliar, e C é a concentração de células bacterianas viáveis para o filme de PUCO, o qual foi tomado como controle e não apresentou ação bactericida. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 4**.

**Tabela 4.** Resultados de eficiência antibacteriana obtidos para os filmes do tipo PUs controles e aditivados com NPs-SiO<sub>2</sub>

Filme	<i>E. Coli</i>	<i>S. Aureus</i>
	R(%) - Em relação ao filme de PUCO	R(%) - Em relação ao filme de PUCO
PUCO	0,0	0,0
PUCO <sub>2,5%SiO2</sub>	39,1	0,0

<b>PUCO<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	33,3	0,0
<b>PUCO<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	85,8	43,5
<b>PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub></b>	87,6	52,3
<b>PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub></b>	72,5	0
<b>PUCO50MCC</b>	50,0	36,4
<b>PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	66,6	20,0
<b>PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	34,1	23,5
<b>PUCO50MCC<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	89,1	50,5
<b>PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub></b>	94,9	23,5
<b>PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub></b>	84,1	0,0
<b>PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub></b>	16,6	0,0
<b>PUCO50LK</b>	81,6	0,0
<b>PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	95,4	0,0
<b>PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	86,6	17,6
<b>PUCO50LK<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub></b>	92,0	78,2
<b>PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub></b>	88,3	71,1
<b>PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub></b>	80,8	23,5

A **Tabela 4** mostra que a adição das NPs-SiO<sub>2</sub> aos filmes gerou resultados diferentes, a depender da matriz na qual foi inserida, e da bactéria analisada. Além disso, pode-se analisar também o efeito da composição da matriz na atividade antibacteriana.

Primeiramente, considerando os filmes PUCO, PUCO50MCC e PUCO50LK, vê-se que, o filme PUCO não apresentou eficiência antibacteriana, R(%), contra nenhuma das bactérias, enquanto o filme PUCO50MCC apresentou R(%) de 50,0% para *E. Coli* e 36,4% contra *S. Aureus*, e o filme PUCO50LK apresentou R(%) contra a bactéria *E. Coli* de 87,6% e eficiência nula contra a bactéria *S. Aureus*. A maior eficiência antibacteriana do filme PUCO50LK era esperado devido à propriedade antibacteriana

intrínseca estruturas típicas de LK, através de diferentes mecanismos, como interrupção da síntese proteica e destruição da parede celular (LI, et al., 2023), especialmente para bactérias gram-positivas, como *E. Coli*, na qual o filme com LK apresentou boa eficiência (LI, et al., 2023). Para o filme de PUCO50MCC, embora a MCC não apresente atividade bactericida intrínseca (Zhang, *et al.*, 2017), este melhor resultado, em comparação ao filme de PUCO, pode ter sido gerado pelas alterações na superfície dos filmes provenientes da adição da MCC, como observado pelo potencial  $\zeta$  (**Figura 24**).

Primeiramente para os filmes do tipo PUCO (**Tabela 4**), observa-se que a adição de NPs gerou melhores eficiências antibacterianas proporcionalmente à quantidade de NPs adicionadas, e com maior sensibilidade para a bactéria gram-negativa *E. Coli*, com o melhor resultado para essa bactéria obtido para o filme de PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>, com R(%) de 87,6%. Isso evidencia que, embora as NPs-SiO<sub>2</sub> não tenham apresentado o comportamento esperado como agentes antimicrobianos (Dyshlyuk *et al.*, 2020), estas apresentaram certa atividade. Isto fica ainda mais evidente comparando a eficiência contra *E. Coli* para os dois filmes com 5% de NPs, no qual o filme de PUCO<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>, que apresenta NPs mais próximas à superfície, exibiu uma eficiência de 85,8%, superior à obtida para o filme de PUCO<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, de 33,3%. O filme PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>, para o qual se esperava uma melhor eficiência dada a concentração das NPs na superfície, apresentou na verdade eficiência inferior aos demais filmes nos quais foram depositadas as NPs utilizando o aerógrafo, possivelmente devido à aglomeração das NPs visualizada na superfície desse material (**Figura 15, Item 4.2**), diminuindo o contato das NPs com as bactérias. Para a *S. Aureus*, certa eficiência antibacteriana foi verificada apenas para os filmes aditivados com aerógrafo sem intervalo para aplicação, no qual as NPs estão mais concentradas na região da superfície, porém sem aglomerados.

Para os filmes do tipo PUCO50MCC, os resultados de eficiência antibacteriana obtidos com a adição de NPs-SiO<sub>2</sub> seguiram comportamento semelhante ao dos filmes de PUCO (**Tabela 4**). Primeiramente para a bactéria *E. Coli*, comparando os filmes PUCO50MCC, PUCO50MCC<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>, vê-se que a adição de 2,5% de NPs aumentou a eficiência antibacteriana do material, enquanto uma piora foi observada para o filme com 5%. Isso pode estar relacionado a formação de aglomerados de NPs no interior do filme quando esta maior concentração é adicionada, como visto com a piora da propriedade de tração do material (**Item 4.4**),

diminuindo a superfície de contato das NPs com a cultura bacteriana, e piorando assim a ação bactericida do material. Para os filmes aditivados com aerógrafo, ainda para a bactéria gram-negativa *E. Coli*, vê-se que o filme PUCO50MCC<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub> apresentou R(%) de 89,1%, e o filme PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub> de 94,9%, sendo este o melhor resultado para esta matriz. Contudo, R(%) inferiores foram verificadas para os filmes nos quais as NPs foram depositadas após um intervalo de tempo. O filme de PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub> apresentou R(%) de 84,1%, enquanto o PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub> apresentou R(%) de apenas 16,6%. Isso pode estar relacionado ao fato de que, como visto através do MEV e EDS (**Item 4.2**), neste último filme as NPs formaram grandes aglomerados na superfície do material, o que diminui a superfície de contato das NPs com a cultura bacteriana, diminuindo sua eficiência, além de diminuir o efeito da matriz polimérica sobre as bactérias, semelhante ao comportamento observado na análise de potencial  $\zeta$  (**Item 4.6**). Novamente, a bactéria gram-positiva *S. Aureus* mostrou-se pouco sensível aos materiais.

Os filmes do tipo PUCO50LK apresentaram os melhores resultados de eficiência antibacteriana (**Tabela 4**). Para a *E. Coli*, os melhores resultados foram obtidos para os filmes de PUCO50LK<sub>2,5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub>, com R(%) de 95,4% e 92,0% respectivamente. Novamente, assim como para os filmes com MCC, o filme com 2,5% de NPs-SiO<sub>2</sub> apresentou melhor resultado que o filme com 5% (PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub>), possivelmente também devido a formação de aglomerados no interior do filme, que também diminuíram a propriedade mecânica deste (**Item 4.4**), assim como possivelmente geraram a perda de massa incomum observada na análise de TGA (**Item 4.3**). Novamente, a pior eficiência nesta matriz foi verificada para o filme no qual as NPs foram depositadas após um intervalo de tempo (PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>), também devido à formação de aglomerados (**Figura 15**). Para a bactéria *S. Aureus*, de maneira geral, observou-se novamente baixa sensibilidade, com os melhores resultados observados para os filmes nos quais as NPs foram depositadas na superfície dos filmes logo após espalhamento da mistura reacional na placa (PUCO50LK<sub>Aer5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub></sub>), com R(%) próximos à 70%.

De modo geral, os resultados obtidos através da análise antibacteriana (**Tabela 4**) revelam que a bactéria gram-negativa *E. Coli* apresentou sensibilidade superior que *S. Aureus* à ação das matrizes e das NPs-SiO<sub>2</sub>. Além disso, a matriz de PUCO50LK apresentou os melhores resultados devido à ação sinérgica da propriedade bactericida intrínseca da lignina com as propriedades das NPs. Ainda, a deposição

das NPs na superfície dos filmes após 24h (PUCO<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub> e PUCO50LK<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@24h</sub>) e 30h (PUCO50MCC<sub>Aer10%SiO<sub>2</sub>@30h</sub>) não foi efetiva para a obtenção de bons resultados antibacterianos, resultando na verdade, em piores eficiências, devida a aglomeração das NPs. De qualquer forma, embora eficiências antibacterianas superiores à 90% possam ser consideradas eficazes, uma eficiência mínima de 99,9% é necessária para o uso de um material como bactericida (Sahiner; Halat; Yapar, 2017), fato não observado aqui, mas que era esperado pelas NPs-SiO<sub>2</sub> utilizadas.

## 5. CONCLUSÃO

A metodologia desenvolvida se mostrou capaz de produzir os filmes do tipo PUs aditivados ou não com NPs-SiO<sub>2</sub>, com reação completa para todas as matrizes e concentrações de NPs utilizadas, verificado através de FTIR.

A superfície dos filmes controle e adicionados de NPs na mistura reacional apresentou boa homogeneidade e baixa rugosidade. O uso do aerógrafo levou a formação de superfície rugosas e, para os maiores intervalos de tempo para aplicação, a formação de aglomerados de NPs.

Verificou-se que a adição de NPs pouco alterou os perfis de decomposição térmica, os quais foram também semelhantes para as três matrizes. De forma geral, os filmes apresentaram estabilidades térmicas até, no mínimo, 260 °C.

As propriedades dos filmes de PUCO foram pouco alteradas com a adição de NPs. Nas matrizes que MCC e LK foram usadas como polióis, a adição de NPs alterou significativamente estas propriedades. A incorporação de NPs-SiO<sub>2</sub> na mistura reacional levou a maiores valores de resistência à tração e alongamento na ruptura. Na concentração de 2,5%, verificou-se um aumento da resistência à tração na ruptura dos filmes de PUCO50MCC e PUCO50LK em, respectivamente, 87,5% e 25%. Os módulos de Young dos filmes de PUCO50MCC<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> e PUCO50LK<sub>5%SiO<sub>2</sub></sub> apresentaram o maior aumento com adição de NPs, de respectivamente 26% e 89%. Os alongamentos dos filmes dos tipos PUCO, PUCO50MCC, e PUCO50LK variaram, respectivamente, de 43 a 50%, 35 a 96%, e 47 a 56%.

Foi possível modular a região de T<sub>g</sub> dos materiais através da alteração na composição do poliálcool utilizado. Os filmes de PUCO apresentaram um único pico de T<sub>g</sub>, no gráfico de Tan Delta, em torno de 0 °C. Já os filmes PUCO50MCC mostraram T<sub>g</sub> próximo à temperatura ambiente (~26 °C). A adição de NPs nesta matriz levou a picos mais largos, indicando faixa mais ampla de T<sub>g</sub>. Para os filmes PUCO50LK, dois picos de T<sub>g</sub> foram identificados (30 °C e 185 °C), sendo o segundo proveniente de segmentos rígidos em regiões não-cristalinas, caso os filmes apresentem cristalinidade.

Os filmes apresentaram pI em pH ≈ 4 e potenciais ζ entre 40 mV e ≈ 0 mV em pH ≤ 3, diminuindo com a adição de NPs. Em pH > 4, os potenciais variaram entre -20 e -85 mV, sendo alterados com o poliálcool utilizado, com menores valores obtidos para a matriz com LK, e com a adição de NPs-SiO<sub>2</sub>. A presença de aglomerados na

superfície levou a curvas de potencial  $\zeta$  com patamares em menores valores de potencial que os demais filmes, na faixa após o pI.

De forma geral, as eficiências antibacterianas para as três matrizes aumentaram com a adição de NPs-SiO<sub>2</sub>, sendo ainda influenciada pela concentração, boa dispersão e formação de aglomerados, assim como pela proximidade da superfície. Filmes nos quais as NPs foram depositadas na superfície após determinado período de tempo, no qual se esperava melhores resultados, foram observados resultados abaixo dos demais, principalmente devido à formação dos aglomerados verificados por MEV.

Com isso, foram obtidos materiais com propriedades moduláveis que podem ser mais amplamente investigadas em estudos futuros, além de aprimoradas a partir de variações na estequiometria utilizada para reação e nas matérias primas utilizadas, com possibilidades de aplicações como embalagens, películas e coberturas flexíveis em segmentos agrícolas, de saúde e higiene. NPs de SiO<sub>2</sub> híbridas com metais, como Ag, podem ser utilizadas, por exemplo, para a obtenção de melhores resultados antibacterianos. De modo geral, os materiais obtidos contribuem com o avanço no uso de matérias-primas sustentáveis, especialmente provenientes da biomassa lignocelulósica para o desenvolvimento de novos materiais funcionais que possam substituir aqueles oriundos de fontes fósseis.



## REFERÊNCIAS

- ADAMS, L. K.; LYON, D. Y.; ALVAREZ, P. J. J. Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and ZnO water suspensions. **Water Research**, v. 40, n. 19, p. 3527–3532, nov. 2006.
- ALGADI, H.; ALHOOT, M.; YAAQOUB, L. A. Systematic review of antibacterial potential in calcium oxide and silicon oxide nanoparticles for clinical and environmental infection control. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 23, n. 1, p. 1–11, 27 mar. 2025.
- ALIÉNOR DELAVARDE et al. Sustainable polyurethanes: toward new cutting-edge opportunities. **Progress in polymer science**, v. 151, p. 101805–101805, 1 abr. 2024.
- ANTON PAAR. **Zeta potential**. Disponível em: <https://wiki.anton-paar.com/dk-en/zeta-potential/>. Acesso em: 8 jun. 2025.
- ANUSHIKHA; GAIKWAD, K. K. Lignin as a UV blocking, antioxidant, and antimicrobial agent for food packaging applications. **Biomass conversion and biorefinery**, v. 14, n. 15, p. 16755–16767, 2024.
- ARSHAD, M. et al. Zn-doped SiO<sub>2</sub> nanoparticles preparation and characterization under the effect of various solvents: Antibacterial, antifungal and photocatalytic performance evaluation. **Journal of Photochemistry and Photobiology B-biology**, v. 185, p. 176–183, 1 ago. 2018.
- BAJWA, D. S. et al. A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. **Industrial Crops and Products**, v. 139, p. 111526, nov. 2019.
- BARCLAY, T. G. et al. Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. **Carbohydrate Polymers**, v. 221, p. 94–112, out. 2019.
- BARONE, A. S. et al. Rethinking single-use plastics: Innovations, policies, consumer awareness and market shaping biodegradable solutions in the food packaging industry. **Trends in Food Science & Technology**, p. 104906, fev. 2025.
- BUI, T. M. A. et al. Investigation of crosslinking, mechanical properties and weathering stability of acrylic polyurethane coating reinforced by SiO<sub>2</sub> nanoparticles issued from rice husk ash. **Materials chemistry and physics**, v. 241, n. 122445, p. 122445, 2020.
- CABERNARD, L. et al. Growing environmental footprint of plastics driven by coal combustion. **Nature Sustainability**, v. 5, n. 2, p. 139–148, 1 fev. 2022.
- CASSALES, Ana Ribeiro. **Lignopolíuretanas sintetizadas a partir de lignina kraft e óleo de mamona com simultânea formação de filmes**. 2019. Tese (Doutorado em Química Analítica e Inorgânica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019. doi:10.11606/T.75.2020.tde-17022020-142350. Acesso em: 2025-05-20.
- CASSALES, A.; RAMOS, L. A.; FROLLINI, E. Synthesis of bio-based polyurethanes from Kraft lignin and castor oil with simultaneous film formation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 28–41, 15 fev. 2020.
- CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 1 jul. 2017.
- CORCUERA, M. A. et al. Microstructure and properties of polyurethanes derived from castor oil. **Polymer degradation and stability**, v. 95, n. 11, p. 2175–2184, 2010.
- CORRÊA, Daniel Souza; SANFELICE, Rafaela Cristina; PAVINATTO, Adriana (orgs.). **Nanotecnologia aplicada a polímeros**. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2022. Disponível em: <https://openaccess.blucher.com.br/article-list/9786555502527-586/list/>. Acesso em: 21 maio 2025
- DANG, H. et al. Construction of a Transparent, Robust, Shape-Memory and Self-Healing MDI-Based Polyurethane Elastomer. **Polymers**, v. 17, n. 9, p. 1243, 2 maio 2025.
- DIAS, R. F.; DE CARVALHO, C. A. A. Bioeconomy in Brazil and in the world: Current situation and prospects. **Revista Virtual de Química Sociedade Brasileira de Química**, 1 jan. 2017.
- DO, V.-H. et al. Surface activation of atomically thin metal nitride by confined nanoclusters to trigger pH-universal hydrogen evolution. **Joule**, v. 7, n. 9, p. 2118–2134, set. 2023.
- DRIS, R.; AGARWAL, S.; LAFORSCH, C. Plastics: From a Success Story to an Environmental Problem and a Global Challenge. **Global Challenges**, v. 4, n. 6, p. 2000026, jun. 2020.
- DRZEZDZON, J.; DATTA, J. Advances in the degradation and recycling of polyurethanes: biodegradation strategies, MALDI applications, and environmental implications. **Waste Management**, v. 198, p. 21–45, maio 2025.
- DYSHLYUK, L. et al. Antimicrobial potential of ZnO, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles in protecting building materials from biodegradation. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 146, p. 104821, jan. 2020.
- FU, S. Y. et al. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. **Composites. Part B, Engineering**, v. 39, n. 6, p. 933–961, 2008.

- GABRIELLI, P. et al. Net-zero emissions chemical industry in a world of limited resources. **One Earth**, v. 6, n. 6, p. 682–704, 1 jun. 2023.
- GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, n. 7, 19 jul. 2017.
- GUO, S. et al. A review on polymer packaging by polysaccharide-based nanocomposite films: crucial role of nanofillers and future application trends. **Journal of Food Measurement and Characterization**, v. 19, n. 5, p. 2987–3004, 24 mar. 2025.
- HASSAN, S. S.; HUBEATIR, K. A.; AL-HADDAD, R. M. S. Characterization and antibacterial activity of silica-coated bismuth (Bi@SiO<sub>2</sub>) nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid. **Optik**, v. 273, n. 170453, p. 170453, 2023.
- HELM, L. T. Research on Plastic Mitigation Underestimates the Potential Land-Use Impact of Bio-Based Plastic Alternatives. **GCB Bioenergy**, v. 17, n. 3, 24 fev. 2025.
- IBÁ – Indústria Brasileira de Árvores. **Relatório Anual IBÁ 2024**. Disponível em: <https://www.iba.org/publicacoes/relatorios>. Acesso em Abril de 2025. IBÁ, 2024.
- IVANKOVIC, T. et al. Antibacterial Properties of Non-Modified Wool, Determined and Discussed in Relation to ISO 20645:2004 Standard. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 1876, 14 mar. 2022.
- JANAÍRO, J. I. B. Unsustainable plastic consumption associated with online food delivery services in the new normal. **Cleaner and Responsible Consumption**, v. 2, n. 100014, p. 100014, mar. 2021.
- KERSHAW, E. H. et al. The Sustainable Path to a Circular Bioeconomy. **Trends in Biotechnology**, v. 39, n. 6, p. 542–545, 1 jun. 2021.
- KIM, D. et al. Preparation and properties of poly(urethane acrylate) (PUA) and tetrapod ZnO whisker (TZnO-W) composite films: Poly(urethane acrylate)/tetrapod ZnO whisker composites. **Polymer international**, v. 62, n. 2, p. 257–265, 2013.
- KIM, I. et al. Poly(lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials. **Polymers**, v. 11, n. 9, p. 1427, 2019.
- KIM, W. J.; KATAKOJWALA, R.; LEE, H.-S. Microcrystalline cellulose production from agricultural byproducts: Evaluation of environmental impacts through life cycle assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 507, p. 160224, mar. 2025.
- KOKKARACHEDU et al. SiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials as Antibacterial and Antiviral Agents: Potential Applications. **Nanotechnology in the life sciences**, p. 65–95, 1 jan. 2024.
- KOLSKA, Z. et al. Electrokinetic potential and other surface properties of polymer foils and their modifications, **Polymer Science**. InTech, 2013.
- KUMAR, C. S.I.; RAJENDRAN, N. Chapter 6 – *Zeta potential and its role in biomaterials*. In: GOPAL, R.; KAMRAN, M. (Org.). **Engineering of nanobiomaterials**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2023. p. 101–118.
- LI, K. et al. Antibacterial mechanism of lignin and lignin-based antimicrobial materials in different fields. **International journal of biological macromolecules**, v. 252, n. 126281, p. 126281, 2023.
- LI, Z.; LIN, Z. Recent advances in polysaccharide-based hydrogels for synthesis and applications. **Aggregate**, 19 jan. 2021.
- LIU, Yanrong et al. Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products. **Green Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 3499–3535, 06 fev. 2019.
- Luxbacher, T., **The ZETA Guide**, Anton Paar, Graz, Austria, 2014.
- MANGAL, M. et al. Impact of cellulose enrichment on castor oil polyurethane sheets: A path to greener materials. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 142, n. 3, 15 out. 2024.
- MEERA, K. et al. The influence of applied silica nanoparticles on a bio-renewable castor oil based polyurethane nanocomposite and its physicochemical properties. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 16, n. 20, p. 9276–9288, 2014.
- MISHRA, A. E MAITI, P. Aromatic polyurethanes: the effect of hard segment and chain structure on their properties. **Journal of Polymer Engineering**, Berlin, v. 31, p. 253–259,
- MORDOR INTELLIGENCE. **Lignin Products Market Report | Industry Analysis, Size & Forecast Overview**. Disponível em: <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/lignin-products-market>. Acesso em: 9 maio. 2025.
- MOURAD, R. M.; DARWESH. O.M.; ABDEL-HAKIM. A. Enhancing physico-mechanical and antibacterial properties of natural rubber using synthesized Ag-SiO<sub>2</sub> nanoparticles. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 3243–3249, 11 ago. 2020.
- NANOCOMPOSIX. **Silica – Physical Properties**. Disponível em: <https://nanocomposix.com/pages/silica-physical-properties>. Acesso em: 8 jun. 2025.
- NASCIMENTO, Ana Carolina Ribeiro da Cunha. **Síntese biológica de nanopartículas de dióxido de silício por Bacillus megaterium e Priestia megaterium**. 2024. Dissertação (Mestrado em

Química Orgânica e Biológica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2024. doi:10.11606/D.75.2024.tde-23102024-165244. Acesso em: 2025-05-19.

NEGREIROS, W. J. A. G. et al. Potential Use of Castor Oil-Based Polyurethane Matrix Composite with Miriti Fiber Filling as Thermal Insulation Applied to Metal Tiles. **Polymers**, v. 17, n. 7, p. 892, 26 mar. 2025.

OKTAVILIA, S. et al. Plastic Industry and World Environmental Problems. **E3S Web of Conferences**, v. 202, p. 05020, 2020.

PARDO, O. H.; ROSAS, C. A.; ROMANELLI, G. P. Valorization of residual lignocellulosic biomass in South America: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 31, n. 32, p. 44575–44607, 2 jul. 2024.

PEREIRA, Diego Beltrame et al. **Synthesis of bio-based polyurethanes using cellulose and lignin as polyols with simultaneous film formation: incorporation of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for antibacterial properties**. 2024, Anais. Rio de Janeiro: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2024. Disponível em: <https://www.sbpmat.org.br/22encontro/schedule/>. Acesso em: 10 abr. 2025.

POPP, J. et al. Bioeconomy: Biomass and biomass-based energy supply and demand. **New Biotechnology**, v. 60, p. 76–84, 25 jan. 2021.

PORTO, Deyvid de Souza. **Filmes formados simultaneamente às sínteses de poliuretanos: celulose microcristalina e óleo de mamona como polióis**. 2021. Tese (Doutorado em Química Orgânica e Biológica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2021. doi:10.11606/T.75.2021.tde-03092021-090848. Acesso em: 2025-05-20.

PORTO, D. S. et al. Cellulose as a polyol in the synthesis of bio-based polyurethanes with simultaneous film formation. **Cellulose**, v. 29, n. 11, p. 6301–6322, 2022.

PORTO, D. S. et al. Polyurethane films formation from microcrystalline cellulose as a polyol and cellulose nanocrystals as additive: Reactions favored by the low viscosity of the source of isocyanate groups used. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 236, p. 124035, 1 maio 2023.

RAMIRES, Elaine Cristina. **Biocompósitos a partir de matrizes poliméricas baseadas em lignina, tanino e glicol reforçadas com fibras naturais**. 2010. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. doi:10.11606/T.75.2010.tde-06042010-165002. Acesso em: 2025-05-20.

SAHINER, A.; HALAT, E.; YAPAR, E. Comparison of bactericidal and fungicidal efficacy of antiseptic formulations according to EN 13727 and EN 13624 standards. **Turkish journal of medical sciences**, v. 49, n. 5, p. 1564–1567, 2019.

SHEYKHNAZARI, S. et al. Bacterial cellulose composites loaded with SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Dynamic-mechanical and thermal properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 93, p. 672–677, dez. 2016.

SHOW, S. et al. Bacterial (BKH1) assisted silica nanoparticles from silica rich substrates: A facile and green approach for biotechnological applications. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 126, p. 245–250, fev. 2015.

SILVA, T. A. L.; VARÃO, L. H. R.; PASQUINI, D. Lignocellulosic biomass. Em: Handbook of Biomass. Singapore: **Springer Nature Singapore**, 2024. p. 105–142.

TAVARES, L. B. et al. Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. **Express polymer letters**, v. 10, n. 11, p. 927–940, 1 jan. 2016.

THOMAS, B. et al. Nanocellulose, a Versatile Green Platform: From Biosources to Materials and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 24, p. 11575–11625, 7 nov. 2018.

WANG, H. et al. Effects of soft segment molecular weight on the properties of recyclable polyurethanes with low-temperature multiple shape memory. **Journal of Polymer Science**, 17 out. 2024.

**Which Country Produces the Most Castor Oil?** Disponível em: <<https://www.helgilibrary.com/charts/which-country-produces-the-most-castor-oil/>>. Acesso em: 29 jun. 2025.

WU, Q. et al. A High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 12, p. 3687–3692, 21 nov. 2007.

WU, R. et al. Functionalization of chitosan biopolymer with SiO<sub>2</sub> nanoparticles and benzaldehyde via hydrothermal process for acid red 88 dye adsorption: Box-Behnken design optimization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 247, p. 125806–125806, 13 jul. 2023.

XAVIER, J. R. Influence of surface modified mixed metal oxide nanoparticles on the electrochemical and mechanical properties of polyurethane matrix. **Frontiers of chemical science and engineering**, v. 17, n. 1, p. 1–14, 2023.

XU, P. et al. Synergistic cross-linking strategy with oxime-carbamate and hydrogen bonding arrays for excellent damage self-healing and reprocess ability of thermoset polyurethanes. **Chemical Engineering Journal**, v. 508, p. 160951, mar. 2025.

YAO, Q. et al. Polysaccharide-based food packaging and intelligent packaging applications: A comprehensive review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 147, p. 104390, 1 maio 2024.

YILDIRIM, A.; YILGOR, E.; YILGOR, I. Polyurethane synthesis revisited: Effect of solvent, stoichiometry, and temperature on the reaction of MDI with polyether glycols. **Polymer**, v. 326, p. 128340, Mai. 2025.

ZHANG, L. et al. Physicochemical properties, antioxidant and antibacterial activities of dialdehyde microcrystalline cellulose. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 2287–2298, 2017.

ZHANG, L. et al. Cellulose nanocrystals: Sustainable production and emerging fruit coating applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 509, p. 161190, abr. 2025.

ZHANG, X. et al. Chitosan/PVA composite film enhanced by ZnO/lignin with high-strength and antibacterial properties for food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 306, p. 141658–141658, 1 mar. 2025.

ZHAO, D.-X. et al. Exploring structural variations of hydrogen-bonding patterns in cellulose during mechanical pulp refining of tobacco stems. **Carbohydrate Polymers**, v. 204, p. 247–254, 1 jan. 2019.